

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-123689
(43)Date of publication of application : 15.05.1998

(51)Int.Cl. G03C 8/40
G03C 8/40
G03C 1/035

(21)Application number : 08-293260 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 15.10.1996 (72)Inventor : UEHARA YOSHIKI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL AND COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photographic material which is minimized in the load on environments, can perform an easy image recording, and has high sensitivity and low fog by containing specified silver halide grains in a photographic material containing one of a hardly soluble metal compound and a complex forming compound, which is stuck to a processing material containing the other after exposure to form an image.

SOLUTION: This photographic material has a photosensitive layer formed of a photosensitive silver halide, a compound forming a pigment by the coupling reaction with an oxide body of developing agent, and a binder. This photographic material contains one of a hardly soluble metal compound and a complex forming compound which can be reacted with the metal ion of this compound to form a complex so as to raise pH, and the processing layer of a processing material contains the other. The both are stuck together and heated under the presence of water and a developing agent to form an image on the photographic material side. This photographic material contains silver halide grains which are formed of flat grains and have at least one silver salt epitaxy formed on the grain surfaces in the photosensitive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-123689

(43) 公開日 平成10年(1998)5月15日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 C 8/40

識別記号

5 0 7

F I

G 0 3 C 8/40

5 0 3

5 0 7

1/035

5 0 3

H

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 48 頁)

(21) 出願番号

特願平8-293260

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日

平成8年(1996)10月15日

(72) 発明者 上原 麗樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 環境への負荷及び現像温度の変動に対するカブリの変動を低減する。

【解決手段】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーを含む1層以上の感光性層を有する感光材料であって、該感光材料が、難溶性金属化合物と該難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物の一方を1層以上に含有し、支持体上に該難溶性金属化合物と該錯形成化合物の他方を含有する処理層を有する処理材料を、該感光材料の露光後、該感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて水及び現像主薬の存在下で加熱することにより該難溶性金属化合物と該錯形成化合物を反応させることで感光材料側に画像を形成させる感光材料であり、該感光材料が1層以上の感光性層に、平板状粒子表面上に1種以上の銀塩エピタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーよりなる少なくとも1層の感光性層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を支持体上の少なくとも1層に含有し、支持体上に該難溶性金属化合物と該錯形成化合物の他方を含有する処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて水及び現像主薬の存在下で加熱することにより該難溶性金属化合物と該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成させるハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも1層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エビタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 該難溶性金属化合物が、下記一般式(A)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

T_pQ_q 一般式(A)

[一般式(A)において、Tは多価金属イオンを表し、Qは、水の中で、錯形成化合物を構成するイオンの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものを表わし、pとqはそれぞれTとQの各々の原子価が均衡を保てる整数を表す]

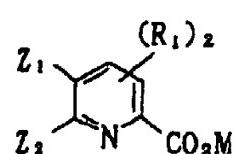
【請求項3】 同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤を併用することを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 該難溶性金属化合物が、亜鉛若しくはアルミニウムの酸化物、水酸化物又は塩基性炭酸塩であることを特徴とする請求項1、2及び3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 該錯形成化合物が下記一般式(B)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1、2、3及び4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式(B)



[一般式(B)において、R₁、Z₁、Z₂はそれぞれ

水素原子、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、-CO₂M、ヒドロキシカルボニル基、アミノ基又はアルキル基を表わし、2つのR₁は同一であっても異なっていてもよく、Z₁とZ₂は結合してピリジン環に縮合する環を形成してもよく、Mはアルカリ金属、グアニジン、アミジン又は4級アンモニウムイオンを表わす]

【請求項6】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーよりなる少なくとも1層の感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料と、支持体上に処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び/又は該処理材料面に水を供給し、その後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて加熱処理し、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成するカラー画像形成方法であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも1層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エビタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有し、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が含有し、他方を該処理材料が含有し、水及び現像主薬の存在下、加熱処理して該難溶性金属化合物及び該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成することを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は画像を記録する新規なハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関する。

【0002】
【従来の技術】ハロゲン化銀を利用した写真感光材料は、近年、益々発展し、現在では簡易に高画質のカラー画像入手することが可能となっている。例えば、通常カラー写真と呼ばれる方式ではカラーネガフィルムを用いて撮影を行い、現像後のカラーネガフィルムに記録された画像情報を光学的にカラー印画紙に焼き付けることでカラープリントを得る。近年ではこのプロセスが高度に発達し、大量のカラープリントを高い効率で生産する大規模な集中拠点であるカラーラボ又は店舗に設置された小型、簡易のプリンタプロセッサである所謂ミニラボの普及により誰もがカラー写真を手軽に楽しめるようになっている。

【0003】現在普及しているカラー写真では、減色法による色再現の原理が採用されている。一般的なカラーネガでは、透過支持体上に、それぞれ青、緑、そして赤色領域に感光性を有する感光素子であるハロゲン化銀乳

剤を含む複数の感光性層が設けられ、各感光性層中には各々が補色となる色相であるイエロー、マゼンタそしてシアンの色素を形成する所謂カラーカブラーが含有され、各色素を形成する感光性層の組み合わせによりカラー画像の形成が可能となっている。撮影により像様に露光されたカラーネガフィルムは、芳香族第一級アミン現像主薬を含有するカラー現像液中で現像される。この時、感光したハロゲン化銀粒子は現像主薬によって現像、即ち、還元され、還元と同時に生成する現像主薬の酸化体と上記のカラーカブラーとのカップリング反応によって各色素が形成（発色）される。この発色現像によって生じた金属銀（現像銀）と、未反応のハロゲン化銀とをそれぞれ漂白及び定着処理によって取り除くことでカラー画像が形成される。カラーネガフィルムの感光波長領域及び発色色相と同様な感光波長領域及び発色色相とを有する感光性層が反射支持体上に組み合わされたカラー感光材料であるカラー印画紙を現像処理後のカラーネガフィルムを通して光学的に露光し、これに上記と同様の発色現像と漂白及び定着処理とを施すことで撮影時の光景を再現したカラープリントが得られる。

【0004】このようなカラープリントを得るシステムは現在広く普及しているが、その簡易性を高める要求は益々強くなりつつある。その理由としては、第一に、上述の発色現像と漂白及び定着処理とを行うための処理浴では、その組成や温度を精密に制御する必要があり、そのための専門的な知識と熟練した操作とを必要とするからである。第二に、前記処理浴中の処理液には一般に発色現像主薬や漂白剤である鉄キレート化合物等のように環境問題上その排出の規制が必要な物質が含有されており、有害物質の漏洩を防止できる現像用の専用設備を必要とする場合が多いからである。第三に、近年の技術開発により短縮されたとはいえ、これらの現像処理は時間を要し、迅速に記録画像を再現する要求に対しては未だ不十分といわざるを得ないからである。こうした背景から、現存のシステムで用いられている発色現像主薬や漂白剤を使用せず、環境への負荷を軽減できる簡易なカラー画像形成システムを構築することへの要求が益々高まっている。

【0005】近時、前記要求に応えるべく、多くの改良技術が提案されている。例えば、IS&T's 48th Annual Conference Proceedingsの第180頁には、現像反応で生成した色素を媒染層に移動させた後、現像銀や未反応のハロゲン化銀を含む層を剥離することによりこれらを除去し、従来カラー写真の処理に必須であった漂白定着浴を不要にするシステムが開示されている。しかし、ここで提案されている技術では、発色現像主薬を含有する処理浴での現像処理は依然として必要であり、環境上の問題が解決されているとは言い難い。

【0006】発色現像主薬を含有する処理液が不要なシ

ステムとして、富士写真フィルム（株）よりピクトログラフィーシステムが提供されている。このシステムは、塩基プレカーサーを含有する感光材料に少量の水を供給し、受像材料と貼り合わせ、加熱することで現像反応を生じさせてるので、前記処理浴を用いる必要がなく、環境上有利である。しかしながら、この方式は、形成された色素を色素固定層に固定し、これを色素画像として観賞する用途に適用されていた。

【0007】また、高温で現像を行う所謂熱現像方式において好ましいハロゲン化銀はこれまでにも種々提案されている。例えば、特公平2-48101号公報には粒子径が粒子厚みの5倍以上の平板状ハロゲン化銀を熱現像カラー感光材料に用いることで加熱現像進行性を改良する技術が開示されている。また、特開昭62-78555号公報には、熱現像カラー感光材料に、沃化銀含有率が4～40モル%であって、粒子厚みに対する粒径の比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子を有機銀塩1モルに対して0.05～1モル含有させることで熱現像感光材料の長期保存安定性を改良する技術が開示されている。

さらに、特開昭62-79447号公報には、熱現像カラー感光材料に、粒子厚みに対する粒径の比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子と、沃化銀含有率が4～40モル%であって、平均粒径が0.4μm以下の感光性ハロゲン化銀粒子とを含有させることで熱現像時の感度と最高濃度を改良する技術が開示されている。しかしながら、これらの技術もプリント用途の写真感光材料を目的としたものであるため、撮影に有効な感度を有する記録材料として利用できるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法の開発が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】こうした点に鑑み、環境への負荷が少なく、簡易な画像記録が可能な撮影用感光材料の開発を、上記のシステムを応用して種々検討したところ、撮影材料は高い感度を必要とするが、感度を高めようとすると、カブリが高くなったり、画質等が低下したり、熱現像での現像温度の変動に対するカブリの変動が大きくなるという問題が生じることが分かった。

そこで、本発明の目的は、環境への負荷が少なく、簡易な画像記録が可能で、しかも高感度で、カブリが低く、且つ現像温度の変動に対するカブリの変動が少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の本発明により効果的に達成された。

【0010】(1) 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーによる少なくとも一層の感光性層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であっ

て、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応し pH を上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を支持体上の少なくとも 1 層に含有し、支持体上に該難溶性金属化合物と該錯形成化合物の他方を含有する処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて水及び現像主薬の存在下で加熱することにより該難溶性金属化合物と該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成させるハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも 1 層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも 1 種の銀塩エピタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】(2) 該難溶性金属化合物が、下記一般式(A)で表わされる化合物であることを特徴とする
(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

T。Q. 一般式 (A)

[一般式 (A)において、Tは多価金属イオンを表し、Qは、水の中で、錯形成化合物を構成するイオンの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものを表わし、pとqはそれぞれTとQの各々の原子価が均衡を保てる整数を表す]

【0012】(3) 同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤を併用することを特徴とする(1)又は(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

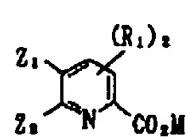
【0013】(4) 該難溶性金属化合物が、亜鉛若しくはアルミニウムの酸化物、水酸化物又は塩基性炭酸塩であることを特徴とする(1)、(2)及び(3)のいずれか 1 つに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】(5) 該錯形成化合物が下記一般式(B)で表わされる化合物であることを特徴とする(1)、(2)、(3)及び(4)のいずれか 1 つに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】

【化2】

一般式 (B)



【0016】[一般式 (B)において、R1、Z1、Z2はそれぞれ水素原子、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、-CO2M、ヒドロキシカルボニル基、アミノ基又はアルキル基を表わし、2つのR1は同一であっても異なっていてもよく、Z1とZ2は結合してビリジン環に縮合する環を形成してもよく、Mはアルカリ金属、グアニジン、アミジン又は4級アンモニウムイオン

を表わす]

【0017】(6) 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーによる少なくとも 1 層の感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料と、支持体上に処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び/又は該処理材料面に水を供給し、その後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて加熱処理し、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成するカラー画像形成方法であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも 1 層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも 1 種の銀塩エピタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有し、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応し pH を上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が含有し、他方を該処理材料が含有し、水及び現像

20 主薬の存在下、加熱処理して該難溶性金属化合物及び該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成することを特徴とするカラ一画像形成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明においては、銀現像及び色素形成反応を促進する目的で、塩基ブレカーサーとして、水に難溶性の難溶性金属化合物及びこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応する錯形成化合物の一方

30 をハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、適宜、感光材料という)に、他方を処理材料にそれぞれ含有させ、感光材料の露光後、水の存在下で処理材料と感光材料とを貼り合わせて加熱することにより、難溶性金属化合物及び錯形成化合物を反応させて画像形成反応系の pH を上昇させる。

【0020】本発明における画像形成反応系とは、画像形成反応が起こる領域を意味する。具体的には、感光材料と処理材料のそれぞれに属する層が挙げられる。2 つ以上の層が存在する場合には、その全層でも一層でもよい。

【0021】水、難溶性金属化合物及び錯形成化合物を用いて塩基を発生させる技術には、特開昭62-245262号等に記載されている公知の技術を用いることができる。つまり、本発明では、媒体として用いる水は、外から水を供給する方法、予め水を含むカプセル等を感光材料及び/又は処理材料に含有させ、加熱等によりカプセルを破壊して水を供給する方法等により、供給できる。

【0022】本発明に用いる難溶性金属化合物の例としては、水に対する溶解度(水 100 g 中に溶解する物質

のグラム数)が0.5以下の炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、アルミニ酸塩、水酸化物、酸化物、及び塩基性塩のようなこれらの化合物の複塩が挙げられる。

【0023】これらの中では、下記一般式(A)で表わされるものが好ましい。

T, Q.

一般式(A)

ここでTは多価金属イオン、例えば、Zn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Ca、Ba、Mg、Sr、Sn、Al、Sb、Bi等を表わす。Qは、水の中で錯形成化合物を構成するイオンの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものを表わし、後述する錯形成化合物におけるMの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものが好ましく、Mがアルカリ金属、グアニジン、アミジン又は4級アンモニウムイオンを表す場合の対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものがより好ましく、例えば、炭酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン、アルミニ酸イオン、ヒドロキシイオン、酸素原子を表わす。pとqはそれぞれTとQの各々の原子価が均衡を保てる整数を表す。

【0024】一般式(A)で表される難溶性金属化合物の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウムカルシウム(CaMg(CO₃)₂)、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化コバルト、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アンチモン、水酸化スズ、水酸化鉄、水酸化ビスマス、水酸化マンガン、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミニ酸亜鉛、アルミニ酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛(2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O)、塩基性炭酸マグネシウム(3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O)、塩基性炭酸ニッケル(NiCO₃·2Ni(OH)₂)、塩基性炭酸ビスマス(Bi₂(CO₃)₂·H₂O)、塩基性炭酸コバルト(2CoCO₃·3Co(OH)₂)、酸化アルミニウムマグネシウムが挙げられる。

【0025】これらの化合物の中で、着色していないものがより好ましい。特に好ましい難溶性金属化合物としては、亜鉛若しくはアルミニウムの酸化物、水酸化物、及び塩基性炭酸塩で、最も好ましくは酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛である。難溶性金属化合物は、特開昭59-174830号等に記載のように親水性バイ

ンダー中に微粒子状に分散させて使用する。このときの微粒子の平均粒径は0.001~5μmであり、好ましくは0.01~2μmである。

【0026】本発明に用いる錯形成化合物は、前記難溶性金属化合物を構成する金属イオンと、安定度定数が10^qKで1以上の値を示す錯塩を生成するものである。

【0027】本発明で用いる錯形成化合物は分析化学におけるキレート剤、写真化学における硬水軟化剤として公知のものである。その詳細は特開昭62-245262号公報の他、A. リングボム著、田中信行、杉晴子訳「錯形成反応」(産業図書)等にも記載されている。

【0028】また、これらの錯形成化合物については、例えば、エー イー マーテル、アール エム スミス(A. E. Martell, R. M. Smith)共著、「クリティカル スタビリティ コンスタンツ(Critical Stability Constants)、第1~5巻」、プレナム プレス(Plenum Press)にも詳述されている。

【0029】具体的には、アミノポリカルボン酸類、イミノジ酢酸及びその誘導体、アニリンカルボン酸類、ビリジンカルボン酸類、アミノホスホン酸類、カルボン酸類(モノ、ジ、トリ、テトラカルボン酸、及びさらにフォスフォノ、ヒドロキシ、オキソ、エステル、アミド、アルコキシ、メルカブト、アルキルチオ、フォスフィノ等の置換基をもつ化合物)、ヒドロキサム酸類、ポリアクリレート類、ポリリン酸類等とアルカリ金属、グアニジン類、アミジン類又は4級アンモニウム等との塩が挙げられる。

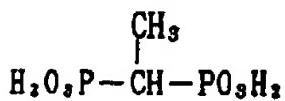
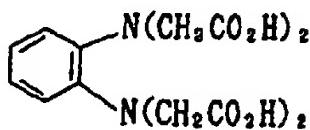
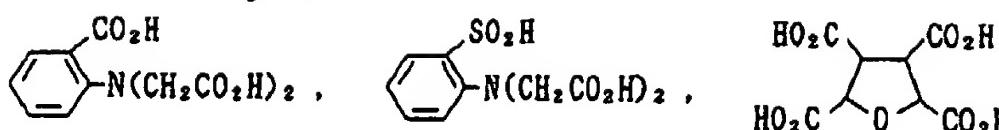
【0030】好ましい具体例としては、ビコリン酸、2,6-ビリジンジカルボン酸、2,5-ビリジンジカルボン酸、4-ジメチルアミノビリジン-2,6-ジカルボン酸、5-エチル-2-ビコリン酸、キノリン-2-カルボン酸、2-ビリジル酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、イソクエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、シクロヘキサンジアミン四酢酸(CDTA)、ジェチレントリアミン五酢酸、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸、テトラリン酸、ポリアクリン酸、アミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、下記化合物とアルカリ金属、グアニジン類、アミジン類又は4級アンモニウムとの塩等が挙げられる。

【0031】

【化3】

9

10



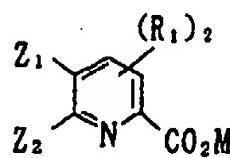
【0032】なかでも、 $-\text{CO}_2\text{M}$ を少なくとも1つ有し、且つ環の中に窒素原子を1つ有する芳香族複素環化合物が好ましい。環としては単環でも縮合環でもよく、例えば、ピリジン環、キノリン環等が挙げられる。そして、 $-\text{CO}_2\text{M}$ が環に結合する位置は、N原子に対して α 位であることが特に好ましい。 M はアルカリ金属、グアニジン、アミジン及び4級アンモニウムイオンのうちのいずれかである。

【0033】さらに好ましい化合物としては、下記一般式(B)で表わされるものが挙げられる。

【0034】

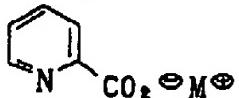
【化4】

一般式 (B)

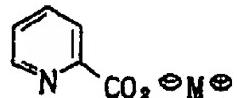


【0035】上記式において、 R_1 、 Z_1 及び Z_2 は、*

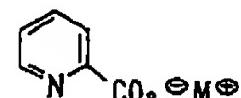
塩基性炭酸亜鉛—



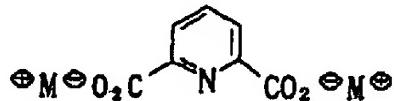
塩基性炭酸マグネシウム—



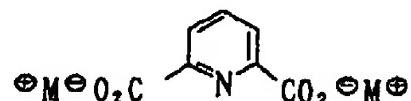
酸化亜鉛—



塩基性炭酸亜鉛—



塩基性炭酸マグネシウム—



【0038】

40 【化6】

* は水素原子、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、ヒドロキシカルボニル基、アミノ基又はアルキル基を表わす。2つの R_1 は同一でも異なっていてもよい。また、 Z_1 と Z_2 は結合してピリジン環に縮合する環を形成してもよい。アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基は置換されてもよく、置換基としては、アルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0036】次に、好ましい難溶性金属化合物と錯形成化合物との組み合わせ例を列挙するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、ここでの M^+ はアルカリ金属イオン、置換若しくは非置換のグアニジウムイオン、アミジニウムイオン又は4級アンモニウムイオンを表わす。

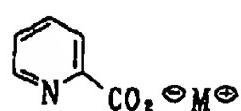
【0037】

【化5】

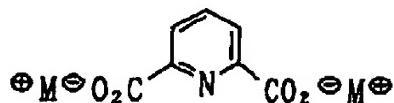
(7)

特開平10-123689

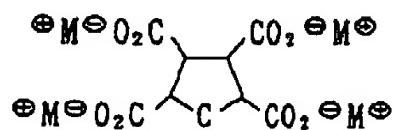
11
炭酸カルシウムー



酸化亜鉛ー

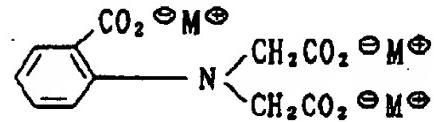


炭酸カルシウムー

炭酸バリウムー $\text{M}^\oplus \text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2\ominus \text{M}^\oplus$ 炭酸カルシウムー トリポリリン酸の M^\oplus 塩炭酸カルシウムー クエン酸の M^\oplus 塩炭酸カルシウムー ポリアクリル酸の M^\oplus 塩

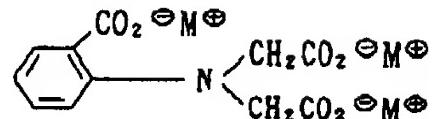
〔0039〕

炭酸カルシウムー

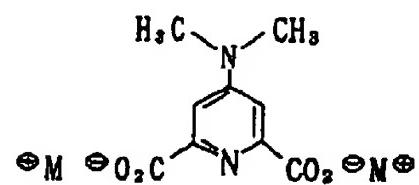


* * [化7]

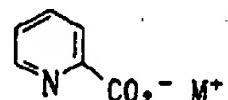
酸化マグネシウム



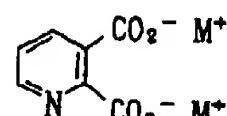
水酸化亜鉛ー



水酸化亜鉛ー



水酸化亜鉛ー

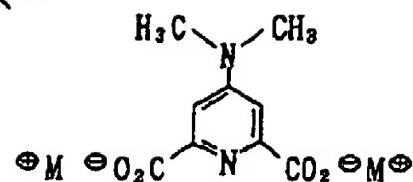


〔0040〕

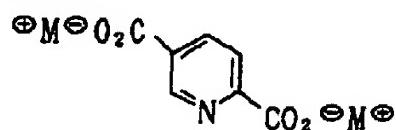
〔化8〕

13

水酸化ズー

水酸化マグネシウム-ヘキサメタリン酸の M^+ 塩

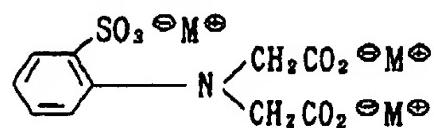
炭酸カルシウム-



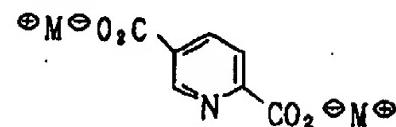
塩基性炭酸マグネシウム-



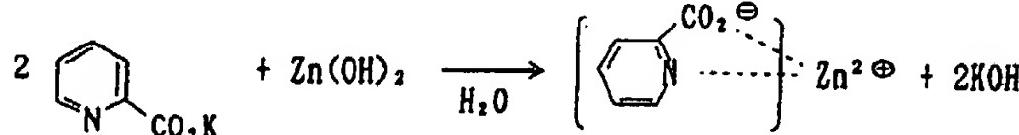
炭酸カルシウム-



塩基性炭酸亜鉛-



【0041】これらの組合せは、単独で使用しても、2組以上を併用してもよい。また、これらの組み合わせを、公知の塩基又は塩基ブレカーサーと併用することができる。ここで、本発明において反応系のpHを上昇させる機構について、ピコリン酸カリウムと水酸化亜鉛*



【0043】すなわち、水が媒体として存在すると、ピコリン酸イオンが亜鉛イオンと錯形成反応を起こして上記式で示される反応が進行する結果、反応系は高いアルカリ性を呈することになる。

【0044】本発明では、前述のとおり、上記難溶性金属化合物及び錯形成化合物の一方が感光材料に、他方が処理材料に含有されるが、難溶性金属化合物が感光材料に、錯形成化合物が処理材料に含有されることが好ましい。

【0045】本発明において、難溶性金属化合物及び錯形成化合物の使用量は画像形成反応系のpHを8以上、好ましくは9~13に上昇させるに十分な量であればよい。より具体的には、難溶性金属化合物又は錯形成化合物の添加量は、化合物種、難溶性金属化合物の粒子サイズ、錯形成反応速度等に依存するが、各々塗布膜を重量に換算して50重量%以下で用いるのが適当であり、0.01重量%から40重量%の範囲がより好ましい。さらに、本発明において反応系の錯形成化合物の含有量は、難溶性金属化合物の含有量に対しモル比で1/100倍乃至100倍、特に1/10倍乃至20倍が好まし

*の組合せを例に挙げて説明する。両者の反応は次式で示される。

【0042】

【化9】

い。

【0046】難溶性金属化合物を感光材料中に含有させる場合の含有量は、0.01~5g/m²であり、好ましくは0.05~2g/m²である。また、錯形成化合物を処理材料中に添加する場合の含有量は、0.01~10g/m²であり、好ましくは0.05~5g/m²である。

【0047】次に、本発明に使用される感光性ハロゲン化銀乳剤について説明する。本発明で平板状ハロゲン化銀粒子（以下「平板粒子」という）とは2つの対向する平行な主平面を有するハロゲン化銀粒子である。本発明の平板粒子は1枚の双晶面又は2枚以上の平行な双晶面を有する。ここで、双晶面とは(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面のことをいう。この平板粒子は少なくとも一对の平行な外表面を有し、その平面形状は、三角形状、六角形状又はこれらが丸みを帯びた形状となっている。

【0048】本発明に使用される感光性ハロゲン化銀乳剤では、平板粒子の投影面積が全粒子の全投影面積の100乃至50%を占めることが好ましく、100乃至8

40

50

0%を占めることがより好ましく、100乃至90%を占めることが特に好ましい。全粒子の全投影面積に対し平板粒子の投影面積が占める割合が50%未満では平板粒子のメリット（感度／粒状比、鮮鋭度の向上）を活かし切れず好ましくない。

【0049】本発明の平板粒子の平均粒子厚みは0.01乃至0.5μmであることが好ましく、0.03乃至0.4μmであることがより好ましく、0.03乃至0.3μmであることが特に好ましい。ここで、平均粒子厚みとは感光性ハロゲン化銀乳剤中の全平板粒子の粒子厚みの算術平均である。平均粒子厚みが0.01μm未満では圧力性が悪化し好ましくない。一方、平均粒子厚みが0.5μmを超えると平板粒子のメリットを活かし切れず好ましくない。

【0050】本発明の平板粒子の平均等価円相当直径は0.3乃至5μmであることが好ましく、0.4乃至4μmであることがより好ましく、0.5乃至3μmであることが特に好ましい。ここで、平均等価円相当直径とは感光性ハロゲン化銀乳剤中の全平板粒子の等価円相当直径の算術平均である。平均等価円相当直径が0.3μm未満では本発明の効果が得られにくく好ましくない。一方、平均等価円相当直径が5μmを超えると圧力性が悪化するので好ましくない。

【0051】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤では、全平板粒子の平均アスペクト比が2乃至100であることが好ましく、3乃至50であることがより好ましく、4乃至40であることが特に好ましい。ここで、アスペクト比とは、ハロゲン化銀粒子の厚みに対する等価円相当直径の比、即ち、個々のハロゲン化銀粒子の投影面積の等価円相当直径を粒子厚みで割った値であり、平均アスペクト比とは感光性ハロゲン化銀乳剤中の全平板粒子のアスペクト比の算術平均である。平均アスペクト比が2未満では平板粒子のメリットを活かし切れず好ましくない。一方、平均アスペクト比が100を超えると圧力性が悪化し好ましくない。このアスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（等価円相当直径）及び厚みを求め、これらからアスペクト比を求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。

【0052】本発明では上記の範囲の粒子厚みとアスペクト比を適宜選択できるが、粒子厚みが薄くアスペクト比の高い平板粒子を用いることが好ましく、その粒子形成法には種々の方法を用いることができるが、例えば、米国特許第5、494、789号に記載の粒子形成法を用いることができる。

【0053】アスペクト比の高い平板粒子を形成するには、小サイズの双晶核を生成させることが重要である。そのため、低温、高pBr、低pHでゼラチン量を減らしたり、メチオニン含有量の少ないゼラチン、低分子

量のゼラチン、フタル化したゼラチン誘導体を使用したり、短時間で核形成を行うことが好ましい。核形成後は物理熟成により平板粒子核（平行多重双晶核）のみ成長させ、他の正常晶の核、一重双晶の核、非平行多重双晶核を消失させて、選択的に平行多重双晶の核を残す。その後、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応容器中に添加し粒子を成長させて平板粒子からなる乳剤を調製する。あらかじめ別に調製した、又は別の反応容器で同時に調製したハロゲン化銀微粒子を添加することにより、銀とハライドとを供給し、粒子を成長させることも好ましい。

【0054】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤では、最短の辺の長さに対する、最長の辺の長さの比が2乃至1である六角形の平板粒子の投影面積が感光性ハロゲン化銀乳剤中の全粒子の投影面積の100乃至50%を占めることが好ましく、100乃至70%を占めることがより好ましく、100乃至90%を占めることが特に好ましい。上記六角形以外の平板粒子が混入すると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0055】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤は単分散性であることが好ましい。

【0056】本発明の全ハロゲン化銀粒子の粒径分布の変動係数は35乃至3%であることが好ましく、30乃至3%であることがより好ましく、20乃至3%であることが特に好ましい。該変動係数が35%を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。ここで、粒径分布の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の球相当直径の標準偏差を平均球相当直径で割った値である。

【0057】次に、平板粒子のメリットについて述べる。平板粒子は、同一体積の正常晶と比べて、表面積が大きく、増感色素の吸着量が多いので、色増感感度、現像速度の点で有利である。従って、同じ感度で比較した場合、平板粒子の体積は正常晶粒子の体積より小さく、同じ感度及び同じ使用量（重量）で比較した場合、平板粒子を使用したときの粒子数は正常晶粒子を使用したときの粒子数より多いので、現像開始点数が増え、撮影用感光材料における重大な性能である、粒状性に優れる。また、粒状性に優れるので塗布銀量の軽減も可能であり、高感度撮影感光材料の問題点である放射線カブリ抑制の点でも優れる。さらに、塗布銀量の軽減は、現像処理後の感光材料を定着せずにスキャナーで読みとる際に画像情報の劣化を引き起こすヘイズを下げるのにも有効である。また、平板粒子は、塗布時に配向して並ぶため、感光材料の薄層化を可能にし、鮮鋭度にも優れる。平板粒子を用いると以上のようなメリットが得られる。

【0058】本発明では、ホストとしての平板粒子（以下、ホスト平板粒子という）表面上に少なくとも1種の銀塩エビタキシーが形成されたエビタキシャルハロゲン化銀粒子を使用する。本発明のホスト平板粒子のハロゲン組成としては、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭

化銀等を用いることができるが、臭化銀、沃臭化銀を用いることが好ましい。ホスト平板粒子が沃化銀、塩化銀の他に、他の沃化物又は塩化物を含む場合、これらの沃化物又は塩化物は粒子内に均一に分布させてもよいし、局在させてもよい。

【0059】本発明のホスト平板粒子の沃化銀含有率の範囲は0乃至20モル%であることが好ましく、0乃至12モル%であることがより好ましく、0乃至10モル%であることが特に好ましい。沃化銀を含有することは色素吸着の強化、固有感度の上昇等の点で好ましい。しかし、沃化銀含有率が20モル%を超えると一般に現像速度が遅れるため好ましくない。

【0060】本発明の乳剤粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は0乃至30%であることが好ましく、0乃至25%であることがより好ましく、0乃至20%であることが特に好ましい。粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は30%を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。個々の乳剤粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、1個1個の粒子の組成を分析することにより測定できる。また、沃化銀含有率分布の変動係数とは個々の粒子の沃化銀含有のばらつき（標準偏差）を平均沃化銀含有率で割った値である。

【0061】本発明において、銀塩エピタキシーをホスト平板粒子の表面の選択された部位に形成することが好ましく、ホスト平板粒子のコーナーやエッジ（平板粒子を上から見た時、粒子の側面及び各辺の辺上の部位）に限定的に形成することが好ましい。銀塩エピタキシーは化学増感サイトを提供すると共に電子トラップとして働き有効な潜像を形成すると考えられ、写真感度の上昇に寄与する。従って、その形成部位を限定することは粒子内の潜像分散防止、粒子間の均質な化学増感の点で重要である。本発明では粒子内及び粒子間で均質にホスト平板粒子の表面の選択された部位に銀塩エピタキシーを形成することが好ましい。

【0062】具体的な銀塩エピタキシーのサイトダイレクトの方法には、米国特許第4、435、501号に記載の銀塩エピタキシー形成前にホスト粒子に分光増感色素（例えば、シアニン色素）やアミノデザイン類（例えば、アデニン）を吸着させる方法及びホスト粒子に沃化銀を含める方法等があり、これらが好適に使用される。

【0063】また、銀塩エピタキシー形成前に沃化物イオンを添加し、ホスト粒子に沈積させることも好ましい。

【0064】本発明では、これらのサイトダイレクト方法を適宜選択することができ、またこれらを組み合わせて用いることもできる。

【0065】銀塩エピタキシーがホスト平板粒子表面積を占有する割合は1乃至50%であることが好ましく、より好ましくは2乃至40%、特に好ましくは3乃至3

0%である。銀塩エピタキシーの占有率が1%未満又は50%を超えると本発明の効果が得られにくく好ましくない。

【0066】銀塩エピタキシーの銀量はハロゲン化銀平板粒子の総銀量に対して0.3乃至50モル%であることが好ましく、0.3乃至25モル%であることがより好ましく、0.5乃至15モル%であることが特に好ましい。ハロゲン化銀平板粒子の総銀量に対する銀塩エピタキシーの銀量の割合が0.3%未満又は50%を超えると本発明の効果が得られにくく好ましくない。

【0067】本発明では、銀塩エピタキシーの組成を適宜選ぶことができ、塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオンのいずれかを含むハロゲン化銀を使用できるが、少なくとも塩化物イオンを含むハロゲン化銀であることが好ましい。

【0068】本発明に好適に使用されるハロゲン化銀エピタキシーである塩化銀含有エピタキシーの場合、塩化銀はホスト粒子である臭化銀、沃臭化銀と同じ面心立方格子構造を形成するのでエピタキシー形成は容易である。しかしながら、2種のハロゲン化銀により形成される格子間隔に差があり、この差により写真感度増加に寄与するエピタキシー接合が形成される。

【0069】本発明では、ハロゲン化銀エピタキシーに含まれる塩化銀含有率は、ホスト平板粒子に含まれる塩化銀含有率よりも、少なくとも10モル%高いことが好ましく、15モル%以上高いことがより好ましく、20モル%以上高いことが特に好ましい。両者の差が10モル%未満では本発明の効果が得られにくく好ましくない。

【0070】また、ハロゲン化銀エピタキシーに沃化物イオンを導入することは高感化のために好ましい。本発明では、ハロゲン化銀エピタキシー中の総銀量に対しこのハロゲン化銀エピタキシーに沃化銀として含まれる銀量の割合は少なくとも1モル%であることが好ましく、少なくとも1.5モル%であることがより好ましい。ハロゲン化銀エピタキシーにハロゲン化物イオンを導入する際、その導入量を増やすために、エピタキシーの組成に応じた順序でハロゲン化物イオンを導入することが好ましい。例えば、内部に塩化銀が多く含まれ、中間部に臭化銀が多く含まれ、外部に沃化銀が多く含まれるエピタキシーを形成する場合には、塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオンの順にこれらのハロゲン化物を添加して、添加されたハロゲン化物イオンを含むハロゲン化銀の溶解度を他のハロゲン化銀の溶解度より低下させて、そのハロゲン化銀を沈殿させ、該ハロゲン化銀に富んだ層を形成する。

【0071】ハロゲン化銀以外の銀塩、例えば、ロダン銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が銀塩エピタキシーに含まれていてもよい。

【0072】銀塩エピタキシーを形成する方法には、ハ

ロゲン化物イオンを添加する方法、硝酸銀水溶液とハロゲン化物水溶液をダブルジェット法で添加する方法、ハロゲン化銀微粒子を添加する方法等があり、これらの方法を適宜選択することができる。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

【0073】銀塩エピタキシーを形成する時の系の温度、pH、pAg、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類及び濃度等は広範に変化し得る。

【0074】銀塩エピタキシーがホスト平板粒子表面に形成されたハロゲン化銀平板粒子乳剤に関しては、最近、例えば、欧洲特許第0, 699, 944A号、同第0, 701, 165A号、同第0, 701, 164A号、同第0, 699, 945A号、同第0, 699, 948A号、同第0, 699, 946A号、同第0, 699, 949A号、同第0, 699, 951A号、同第0, 699, 950A号、同第0, 699, 947A号、米国特許第5, 503, 971号、同第5, 503, 970号、同第5, 494, 789号、特開平8-101476号、同8-101475号、同8-101473号、同8-101472号、同8-101474号、同8-69069号に開示されているが、これらに記載の粒子形成法を本発明では用いることができる。

【0075】上記特許の中に記載がある、粒子厚みが0.07μm未満の平板粒子を本発明におけるホスト粒子に用いる場合、ホスト粒子の形態保持又は銀塩エピタキシーの粒子エッジ／コーナー部へのサイトダイレクトの為に、ホスト粒子の外側領域（最後に沈殿する部分であり、粒子のエッジ／コーナー部を形成する）は中央領域の沃化銀含有率より少なくとも1モル%高い沃化銀含有率であることが好ましい。その時の外側領域の沃化銀含有率は1乃至20モル%であることが好ましく、より好ましくは5乃至15モル%である。外側領域の沃化銀含有率が1モル%未満では上記の効果が得られにくく、20モル%を超えると現像速度が遅れるので好ましくない。

【0076】この場合、ホスト粒子の総銀量に対する沃化銀を含有する外側領域の総銀量の割合は10乃至30%であることが好ましく、より好ましくは10乃至25%である。該割合が10%未満又は30%を超えると上記の効果が得られにくく好ましくない。

【0077】また、その時の中央領域の沃化銀含有率は0乃至10モル%であることが好ましく、1乃至8モル%であることがより好ましく、1乃至6モル%であることが特に好ましい。中央領域の沃化銀含有率が10モル%を超えると現像速度が遅れるため好ましくない。

【0078】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤にはドーバントを導入してもよい。「ドーバント」とは本発明のハロゲン化銀平板粒子の面心立方結晶格子構造内に含有される銀及びハロゲン化物イオン以外の物質を意味す

る。本発明では、ハロゲン化銀面心立方結晶格子構造に有用として知られる通常のドーバントはいずれも用いることができ、元素周期律表内の広範囲の周期及び族から選択できる。

【0079】本発明で使用される、金属イオン及び金属錯体イオンによる電子トラップの深さの値は、R. S. Eachus, R. E. Grave と M. T. OIm による Phys. Stat. Sol. (b) の 88 卷 70 5 頁 (1978) に ESR を用いた動力学測定で得られる。

【0080】電子トラップの深さは、中心金属イオンの種類、リガンドの種類、錯体の点群の対称性 (Oh, D_{4h}, C_{4v} 等)、基盤のハロゲン組成で変わりうる。電子トラップの深さは、中心金属イオン又は金属錯体イオンの電子の最低非占有軌道のエネルギー準位が、ハロゲン化銀の伝導帯の底より低いか高いかで決定される。金属イオンの最低非占有軌道がハロゲン化銀の伝導帯より高い場合は、中心金属イオンのクーロン力による緩い束縛を電子に与えるので、浅い電子トラップになる。金属イオンの最低非占有軌道がハロゲン化銀の伝導帯より低い場合は、伝導帯からのエネルギー差が、電子トラップの深さに対応する。

【0081】浅い電子トラップの深さは、0.2 eV 以下であることが好ましく、0.1 eV 以下であることがより好ましい。浅い電子トラップとなりうる金属イオン又は金属錯体イオンは、Pb²⁺、[M(CN)_x]^{y-}、L⁻、N⁻ である。ここで、M は、Fe²⁺、Ru²⁺、Os²⁺、Co³⁺、Ir³⁺、Re⁺ で、x は 4, 5, 6 で、L、N は、ハロゲンイオン、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素イオン、SCN⁻、NCS⁻、H₂O のような無機リガンド、又はビリジン、フェナントロリン、イミダゾール、ピラゾールのような有機リガンドである。x + y + z = 6 を満たすように、y, z の値が定まる。通常、リガンドを有している場合、配位数は 6 である。

【0082】比較的深い電子トラップの深さは、0.35 eV 以上であることが好ましく、0.5 eV 以上であることがより好ましい。これらの電子トラップとなりうる金属イオン又は金属錯体イオンは、ハロゲンイオンリガンド、ロダンイオンリガンドを有する Ir、Rh、Ru、Pd、ニトロシルリガンドを 1 種類以上有する Ru、シアノリガンドを有する Cr である。例えば、[IrCl₆]⁴⁻、[IrBr₆]⁴⁻、[Ir(SCN)₆]⁴⁻、[IrI₆]⁴⁻、[RhCl₆(H₂O)₆]⁴⁻、[RuCl₆(NO)₆]⁴⁻、[Cr(CN)₆]⁴⁻、[RhCl₆]⁴⁻、[RhBr₆]⁴⁻、[PdCl₆]⁴⁻ 等が好ましく用いられる。

【0083】上記の金属イオン又は金属錯体イオンの添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10⁻⁹ ~ 10⁻³ モル程度である。

【0084】ハロゲン化銀粒子において、前記金属イオン及び／又は金属錯体イオン（以下「金属イオン等」と称することがある）は、粒子の内部に均一な状態で又は局在した状態で組み込まれてもよいし、粒子の表面に露出した状態で組み込まれてもよいし、粒子の表面には露出しないが、該表面近傍に局在した状態で組み込まれてもよい。

【0085】エピタキシャル粒子においては、基盤の結晶であってもよいし、接合部の結晶であってもよい。ハロゲン組成の異なる相を有する多重構造型の感光性ハロゲン化銀乳剤においては、組成毎に含有させる金属イオンを変化させてよい。

【0086】前記金属イオン等の添加は、粒子形成時のハロゲン化物水溶液若しくは水溶性銀塩溶液に該金属塩溶液を混合して、粒子形成中に連続して添加したり、該金属イオン等がドープされた感光性ハロゲン化銀乳剤微粒子を添加したり、又は、該金属イオン等を含む金属塩溶液を粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後に直接添加したりすることで行える。粒子形成中には、該金属イオン等を含む金属塩溶液を連続して添加してもよい。

【0087】前記金属塩を、水又はメタノール、アセトン等の適当な溶媒に溶かす場合、溶液を安定化するために、ハロゲン化水素水溶液（例えば、HCl、HBr）、チオシアノ酸若しくはその塩、又はハロゲン化アルカリ（例えば、KCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。また、必要に応じて、酸、アルカリ等を加えるのも、溶液安定化の観点で好ましい。

【0088】感光性ハロゲン化銀乳剤中における前記金属イオン等の含有量は、例えば、原子吸光、偏光ゼーマン分光、ICP分析等により測定される。前記金属錯体イオンのリガンド、CN⁻、SCN⁻、NO⁻等が感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されていることは、赤外吸収（特にFT-IR）で確認される。

【0089】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤における平板粒子は、転位線を有していてもよい。転位線とは、結晶の滑り面上で、既に滑った領域と未だ滑らない領域の境界にある線状の格子欠陥のことである。

【0090】ハロゲン化銀結晶の転位線に関しては、
1) C. R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956), 2) C. R. Berry, D. C. Skillman, J. Appl. Phys., 35, 2165 (1964), 3) J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57 (1967), 4) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 34, 16 (1971), 5) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 35, 213 (1972) 等の文献があり、X線回折法又は低温透過型電子顕微鏡を用いた直接的観察方法により解析できる。

【0091】透過型電子顕微鏡を用いて転位線を直接観察する場合、ハロゲン化銀粒子に前記転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して、感光性ハロゲン化銀乳剤から取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（例えば、プリントアウト）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察することができる。この場合、ハロゲン化銀粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25 μmの厚さに対して、200 kV以上）の電子顕微鏡を用いたほうがより鮮明に観察することができる。

【0092】特開昭63-220238号にはハロゲン化銀粒子中に転位線をコントロールして導入する技術に関する記載がある。転位線を導入した平板粒子は転位線のない平板粒子と比較して、感度、相反則等の写真特性に優れていることが示されている。

【0093】平板粒子の場合、前述のように電子顕微鏡を用いて撮影した粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置と本数を求めることができる。本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤における平板粒子が転位線を有する場合、その位置は、例えば、粒子の頂点部、フリンジ部に限定する、又は主平面部全体にわたって導入する等の中から選ぶことができ任意であるが、特にフリンジ部に限定することが好ましい。

【0094】本発明でいうフリンジ部とは平板粒子の外周のことをいい、詳しくは平板粒子の辺から中心にかけての沃化銀の分布において、辺側から見て、初めて、ある点における沃化銀の含有率が粒子全体の平均沃化銀含有率を超えた点、又は下回った点の外側をいう。

【0095】本発明において、平板粒子が転位線を有する場合、該転位線の密度は任意であり1粒子当たり10本以上、30本以上、50本以上等場合に応じて適宜選択できる。

【0096】次に、本発明における、ホストとしての平板状ハロゲン化銀粒子の表面上に少なくとも1種の銀塩エピタキシーが形成されたエピタキシャルハロゲン化銀粒子を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤及びこれと併用する前記感光性ハロゲン化銀乳剤以外の感光性ハロゲン化銀乳剤について説明する。なお、以下の説明においては、便宜上両者の乳剤をまとめて「ハロゲン化銀乳剤」と称することがある。ハロゲン化銀乳剤は、具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同第4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌（以下RDと略記する）No. 17,029 (1978年)、同No. 17,643 (1978年12月) 22~23頁、同No. 18,716 (1979年11月) 64~8頁、同No. 307,105 (1989年11月) 86~865頁、特開昭62-253159号、同64-13546号、特開平2-236546号、同3-11

0555号、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊 (P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964) 等に記載されている方法を用いて調製したハロゲン化銀乳剤の中から選ぶことができる。

【0097】ハロゲン化銀乳剤の一般的な調製方法は、前記のグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊 (P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964) 等の記載を参照すればよい。即ち、酸性法、中性法、及びアンモニア法のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。单分散乳剤を得るためにには、同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式として、ハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、所謂コントロールドダブルシェット法も用いることができる。

【0098】また、粒子成長を速めるために、添加する銀塩及びハロゲン塩の添加濃度、添加量、並びに添加速度を上昇させてもよい (特開昭55-142329号、同55-158124号、米国特許第3, 650, 757号等)。さらに、反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。また、ハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じて適宜選択することができる。pH範囲は2. 2~7. 0であることが好ましく、2. 5~6. 0であることがより好ましい。

【0099】本発明における乳剤調製時に用いられる保護コロイドとしては、ゼラチンが好ましく使用されるが、それ以外の親水性バインダーも用いることができる。親水性バインダーは、単独又はゼラチンとの併用で

使用できる。親水性バインダーとしては、例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、アルブミンやカゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロースやセルロース硫酸エステル類等のようなセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、澱粉誘導体、多糖類、カラギナン、ポリビニルアルコールや变成アルキルポリビニルアルコールやポリビニル-N-ビロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドやポリビニルイミダゾールやポリビニルピラゾール等の单一若しくは共重合体のような合成親水性高分子、米国特許第3, 615, 624号記載のチオエーテルポリマーも好ましく使用できる。ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチンや脱灰ゼラチンやフタル化ゼラチン、カルバモイルゼラチン、エステル化ゼラチンのようなゼラチン誘導体や低分子のゼラチンを、平板粒子を形成する際に好ましく使用できる。過酸化水素のような酸化剤で酸化処理されたゼラチンも、平板粒子を形成する際に有効であることが知られている。Bull. Soc. Photo. Japan. No. 1 6の30頁(1966)に記載されたような酵素で処理されたゼラチンも、低分子化ゼラチンとして使用できる。ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0100】ハロゲン化銀乳剤の形成時に、ハロゲン化銀溶剤を用いることが好ましく、このようなハロゲン化銀溶剤の例としては、チオシアノ酸塩 (米国特許第2, 222, 264号、同第2, 448, 534号、同第3, 320, 069号各明細書記載)、チオエーテル化合物 (米国特許第3, 271, 157号、同第3, 574, 628号、同第3, 704, 130号、同第4, 297, 439号、同第4, 276, 347号各明細書記載)、チオン化合物 (特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号各公報記載)、イミダゾール系化合物 (特開昭54-100717号記載)、ベンズイミダゾール (特公昭60-54662号)、及びアミン化合物 (特開昭54-100717号公報記載) を挙げることができる。なお、アンモニアも悪作用を伴わない範囲でハロゲン化銀溶剤と併用することができる。また、特公昭46-7781号、特開昭60-222842号、特開昭60-122935号等に記載されているような含窒素化合物をハロゲン化銀粒子形成段階に添加することができる。ハロゲン化銀溶剤の具体例の詳細は、特開昭62-215272号の12頁~18頁に記載されている。

【0101】粒子形成中及び/又は粒子形成後に、チオスルファン酸塩、米国特許第5, 219, 721号及び同第5, 364, 754号記載のジカルゴケン化合物、リボ酸、システイン、元素状硫黄、コバルトアンモニア錯体のような無機金属錯体を添加してもよい。

【0102】ハロゲン化銀の粒子形成又は物理熟成の過

程において、金属塩（錯塩を含む）を共存させてよい。金属塩の例としては、カドミウム、亜鉛、タリウム、白金、ガリウム、銅、ニッケル、マンガン、インジウム、錫、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ビスマス等の貴金属、金属の塩又は錯塩を挙げることができる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 10^{-9} ～ 10^{-3} モル程度である。これらの金属は、アンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩、水酸塩又は6配位錯体、4配位錯塩等の水溶性の塩で使用するのが好ましい。錯イオン及び配位化合物としては、臭素イオン、塩素イオン、シアニンイオン、ニトロシリイオン、チオシアニンイオン、チオニトロシリイオン、水、アンモニア、オキソ、カルボニル等及びそれらの組み合わせが好ましく用いられる。添加量は、使用する目的にもよるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 10^{-9} ～ 10^{-3} モルの範囲程度である。また、これらの金属塩等をハロゲン化銀粒子に均一に組み込んでもよいし、粒子の表面又は内部等に局在させてもよく、例えば、臭化銀局在相や高塩化銀粒子基盤に組み込んでもよい。これらの化合物の添加方法は、粒子形成時のハロゲン化物水溶液若しくは水溶性銀塩溶液に該金属塩溶液を混合して、粒子形成中に連続して添加したり、該金属イオンがドープされたハロゲン化銀乳剤微粒子を添加したり、又は、該金属塩溶液を粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後に直接添加したりすることで行える。粒子形成中には、該金属塩溶液を連続して添加してもよい。

【0103】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイト化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S, Se, Te以外にもシアニン塩、チオシアニン塩、セレノシアニン塩、炭酸塩、磷酸塩、酢酸塩を存在させてよい。

【0104】本発明に使用する感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去する所謂脱塩を行うことが好ましい。脱塩方法としては、ゼラチンをゲル化させて行うヌーテル水洗法を用いてもよく、また、多価アニオンより成る無機塩類（例えば、硫酸ナトリウム）、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、又はゼラチン誘導体（例えば、脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチン等）を利用した沈降法を用いてもよい。通常は、沈降法が好ましく用いられる。

【0105】感光性ハロゲン化銀乳剤には通常は化学増感された感光性ハロゲン化銀乳剤を使用する。本発明において、感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法等のカルコゲン増感法、金、白金、パラジウム等を用いる貴金属増感法及び還元増感法等を単独で

又は組合せて用いることができる（例えば、特開平3-110555号、特願平4-75798号等）。これらの化学増感を含蜜素複素環化合物の存在下で行うこともできる（特開昭62-253159号）。また、後述するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45833号、特開昭62-40446号に記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは5.3～10.5であることが好ましく、5.5～8.5であることがより好ましく、pA_gは6.0～10.5であることが好ましく、6.8～9.0であることがより好ましい。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mg乃至10g/m²の範囲であり、100mg乃至8g/m²の範囲であることが好ましい。

【0106】本発明に使用される感光性ハロゲン化銀乳剤は、ホスト平板粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エピタキシーが形成されたエピタキシャルハロゲン化銀粒子であるが、それについての技術がEP0699,944A、EP0701,165A、EP0699,949A、US5,503,970等に記載されている。しかしながら、これらには、常用の液現像における高感度化についての記載はあるが、カブリの低減については記述されておらず、また熱現像方式における感度、カブリについての記載もない。本発明者らは、熱現像を行う本発明の塩基発生方式の感光材料において、鋭意研究した結果、上記エピタキシャルハロゲン化銀粒子を用いることにより、感度が高く、カブリが低く、且つ現像温度の変動に対するカブリの変動の少ない感光材料が得られることを発見したわけであるが、このことはまさに予想できない驚くべき結果であった。

【0107】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性等の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。また、必要に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が含まれる。具体的には、米国特許第4,617,257号、特開昭59-180550号、同64-13546号、特開平5-45828号、同5-45834号等に記載の増感色素が挙げられる。これらの増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感や分光増感の波長調節の目的でしばしば用いられる。増感色素と共に、それ自身分光増感作用をもたない色素又は可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を感光性ハロゲン化銀乳剤中に含んでもよい（例えば、米国特許第3,615,641号、特開昭63-23145号等に記載のもの）。これらの増感色素を感光性ハロ

ゲン化銀乳剤中に添加する時期は化学熟成時又はその前後でもよいし、米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。また、これらの増感色素や強色増感剤は、メタノール等の有機溶媒の溶液、ゼラチン等の分散物又は界面活性剤の1液と共に添加すればよい。添加量は、一般に、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} 乃至 10^{-1} *

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤	23~24頁
強色増感剤	
4. 増白剤	24頁
5. カブリ防止剤	24~25頁
安定剤	
6. 光吸收剤、	25~26頁
フィルター	
染料、紫外	
線吸収剤	
7. 色素画像安定剤	25頁
8. 硬膜剤	26頁
9. バインダー	26頁
10. 可塑剤、潤滑剤	27頁
11. 塗布助剤、	26~27頁
表面活性剤	
12. スタチック防止剤	27頁
13. マツト剤	

【0109】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4, 500, 626号第52~53欄等に記載のベンゾトリアソール類、脂肪酸その他の化合物がある。また、米国特許第4, 775, 613号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.01~10モル、好ましくは0.01~1モルを併用することができます。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は、銀換算で0.05~10g/m²、好ましくは0.1~4g/m²が適当である。

【0110】本発明では、感光性層に現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物（以下、カプラー）を含有する。本発明においてオリジナルの光景をカラー画像として再現するのに用いるハロゲン化銀カラー写真感光材料では、基本的に減色法の色再現を用いることができる。即ち、青、緑そして赤の領域に感光性を有する少なくとも3種の感光性層を設置し、各感光性層には自身の感光波長領域とは補色の関係であるイエロー、マゼンタそしてシアンの色素を形成し

* モル程度である。

【0108】本発明に関する感光性ハロゲン化銀乳剤には、前記種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくは前記のRD No. 17, 643、同No. 18, 716及び同No. 307, 105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめた。

RD18716	RD307105
648頁右欄	866頁
648頁右欄	
648頁右欄	866~868頁
~649頁右欄	
648頁右欄	868頁
649頁右欄	868~870頁
649頁右欄	
~650頁左欄	873頁
650頁左欄	
651頁左欄	872頁
651頁左欄	874~875頁
651頁左欄	873~874頁
650頁右欄	876頁
650頁右欄	875~876頁
650頁右欄	
650頁右欄	876~877頁
	878~879頁

うるカラーカプラーが含有されることによりオリジナルの光景のカラー情報を記録することができる。このようにして得られたカラー画像を通してカラーネガフィルムの感光波長及び発色色相の関係と同様の感光波長及び発色色相の関係を有するカラー印画紙を露光することによってオリジナルの光景を再現することができる。また、オリジナルの光景の撮影によって得られたカラー画像の情報をスキャナー等によって読み取り、この情報を基に観賞用の画像を再現することもできる。

【0111】本発明の感光材料には、3種以上の波長領域に感光度を有する感光性層を設けことも可能である。また、感光波長領域と発色色相との間に上記のような補色以外の関係を持たせることも可能である。このような場合には、上述のように画像情報を取り込んだ後、色相変換等の画像処理を施すことでオリジナルの色情報を再現することができる。

【0112】本発明においては、同一の波長領域に感光性を有し且つ平均粒子投影面積の異なる少なくとも二種類の感光性ハロゲン化銀乳剤を併用するのが好ましい。本発明にいう同一の波長領域に感光性を有するというのは、実効的に同一の波長領域に感光度を有することをいう。従って、分光感度分布が微妙に異なる乳剤であっても主たる感光領域が重なっている場合には同一の波長領

域に感光性を有する乳剤と見なす。本発明においてこれらの同一の波長領域に感光性を有し、且つ平均粒子投影面積の異なる複数の感光性ハロゲン化銀乳剤を併用するには、感光性ハロゲン化銀乳剤毎に別個の感光層を設けてよいし、一つの感光層に上記複数の感光性ハロゲン化銀乳剤の混合物を含有させてもよい。これらの感光性ハロゲン化銀乳剤を別個の感光層中に含有させた場合、各感光性ハロゲン化銀乳剤と組み合せるカラーカブラーには同一の色相を有するものを用いるのが好ましいが、それぞれ異なる色相に発色するカブラーを使用して感光層毎に発色色相を異ならせたり、それぞれの感光層に発色色相の吸収プロファイルの異なるカブラーを用いることもできる。

【0113】感光材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては、前記のR D及び特開昭64-13546号の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えば、ゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質、セルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、ブルラン等の多糖類のような天然化合物、ポリビニールアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、即ち、 $-COOM$ 若しくは $-SO_3M$ (Mは水素原子又はアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体又はこのビニルモノマー同士若しくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えば、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミタゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。特にゼラチンと上記バインダーの組み合わせが好ましい。また、ゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウム等の含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから選択すればよく、これらを組み合わせて用いることも好ましい。本発明において、バインダーの塗布量は1m²当たり20g以下が好ましく、特に10g以下にするのが適当である。

【0114】本発明には、4当量カブラー及び2当量カブラーのいずれも使用できる。また、耐拡散性基がポリマー鎖を形成してもよい。カブラーの具体例は、T. H. James 「The Theory of the Photographic Process」第4版291～334頁、及び354～361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号、特願平6-

270700号、同6-307049号、同6-312380号等に詳しく記載されている。
【0115】また、EP502, 424A号の式(I)、(II)で表わされるカブラー、EP513, 496A号の式(1)、(2)で表わされるカブラー、特願平4-134523号の請求項1の一般式(I)で表わされるカブラー、US5, 066, 576号のカラム1の45、55行の一般式Dで表わされるカブラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式Dで表わされるカブラー、EP498, 381A1号の40頁のクレーム1に記載のカブラー、EP447, 969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカブラー、US4, 476, 219のカラム7の36、58行の式(I)～(IV)で表わされるカブラーのようなイエロカブラー；特開平3-39737号、同6-43611号、同5-204106号、特開平4-3626号に記載のカブラーのようなマゼンタカブラー；特開平4-204843号、特開平4-43345号、特願平4-23633号に記載のカブラーのようなシアンカブラー；特開平2-44345号に記載のカブラーのようなポリマーカブラーを用いることが好ましい。
【0116】発色色素が適度な拡散性を有するカブラーとしては、US4, 366, 237号、GB2, 125, 570号、EP96, 570号、DE3, 234, 533号に記載のものが好ましい。
【0117】また、本発明の感光材料は、発色色素の不要な吸収を補正するため、EP456, 257A1号に記載のイエローカラードシアンカブラー、該EPに記載のイエローカラードマゼンタカブラー、US4, 833, 069号に記載のマゼンタカラードシアンカブラー、US4, 837, 136号の(2)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカブラー(特に36-45頁の例示化合物)のような機能性カブラーを含有してもよい。本発明には現像主薬の酸化体との反応により、写真的に有用な化合物を放出するカブラー又は他の化合物を用いるのが好ましい。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残渣を放出する化合物(カブラーを含む)としては、EP378, 236A1号の11頁に記載の式(I)～(IV)で表わされる化合物、EP436, 938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物、特開平5-307248号の式(1)で表わされる化合物、EP440, 195A2の5、6頁に記載の式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物、特開平6-59411号の請求項1の式(I)で表わされる化合物-リガンド放出化合物、US4, 555, 478号のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物のような現像抑制剤放出化合物が挙げられる。本発明において、カブラーの使用量は感光性ハロゲン化銀1モル当たり1/1000～1モルであることが好ましく、1/500～1/5モル

であることがより好ましい。

【0118】本発明の感光材料では、銀現像によって生成した現像主薬の酸化体が前述のカブラーとカップリングして色素を生成する。この場合、米国特許第3, 531, 256号の、p-フェニレンジアミン類現像主薬とフェノール又は活性メチレンカブラー、同第3, 761, 270号の、p-アミノフェノール系現像主薬と活性メチレンカブラーの組合せを使用することができる。米国特許第4, 021, 240号、特開昭60-128438号等に記載されているようなスルホンアミドフェノールと4当量カブラーとの組合せは、感光材料に内蔵する場合、生保存に優れており、好ましい組合せである。現像主薬を内蔵する場合は、現像主薬のプレカーサーを用いてもよい。そのようなプレカーサーとして、例えば、US 3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、US 3, 342, 599号、RD No. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシップ塩基型化合物、同13, 924記載のアルドール化合物、US 3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

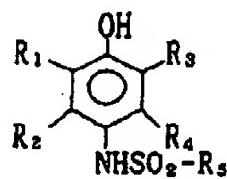
【0119】また、特願平7-180568号に記載のスルホンアミドフェノール系主薬、特願平7-49287号、同7-63572号に記載のヒドラジン系主薬とカブラーの組合せも、本発明の感光材料に使用するのに好ましい。

【0120】本発明においては、現像主薬として一般式I、II、III及びIVのいずれかで表される化合物を用いることが好ましい。

【0121】

【化10】

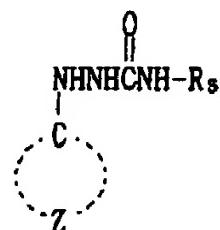
一般式I



【0122】

【化11】

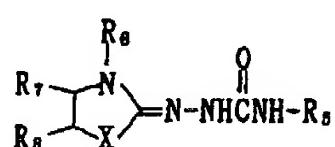
一般式II



【0123】

【化12】

一般式III

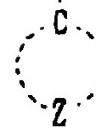


【0124】

【化13】

一般式IV

NHNHSO₂-R₅



【0125】式中、R₁～R₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシルオキシ基を表し、R₆はアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。Zは(複素)芳香環を形成する原子群を表し、Zがベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数(σ)の合計値は1以上である。R₆はアルキル基を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はアルキル置換若しくはアリール置換の3級窒素原子を表す。R₇、R₈は水素原子又は置換基を表し、R₇、R₈が互いに結合して2重結合又は環を形成してもよい。さらに、一般式I～IVの各々には分子に油溶性を付与するため、炭素数8以上のバラスト基を少なくとも1つ含む。

【0126】以下にこれらの現像主薬について詳細に説明する。一般式Iで表される化合物はスルホンアミドフェノールと総称される化合物であり、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、分子に油溶性を付与するため、該化合物は置換基R₁～R₅の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有することが好ましい。

【0127】式中、R₁～R₅は水素原子、ハロゲン原子(例えば、クロル基、プロム基)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基)、アルキルカルボンアミド基(例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチロイルアミノ基)、アリールカルボンアミド基(例えば、ベンゾイルアミノ基)、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタヌスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基)、アリールスルホンアミド基(例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基

(例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基)、アルキルカルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ビペリジルカルバモイル基、モルホリルカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えば、フェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ビペリジルスルファモイル基、モルホリルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えば、フェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アルキルカルボニル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基)、アリールカルボニル基(例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)、又はアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基)を表す。R₁～R₆の中で、R₁及びR₆は好ましくは水素原子である。また、R₁～R₆のハメット定数 σ の値の合計は、0以上となることが好ましい。R₂はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、4-メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基、クロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ニトロクロロフェニル基、トリイソプロピルフェニル基、4-ドデシルオキシフェニル基、3,5-ジー(メトキシカルボニル基)、又は複素環基(例えば、ビリジル基)を表す。

【0128】一般式IIで表される化合物はカルバモイルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、分子に油溶性を付与するため、該化合物はR₁又は環の置換基に炭素数8以上のバラスト基を有することが好ましい。

【0129】一般式II中、Zは芳香環を形成する原子群を表す。Zによって形成される芳香環は、本化合物に銀現像活性を付与するため、十分に電子吸引的であることが必要である。このため、含窒素芳香環、又はベンゼン環に電子吸引性基を導入したような芳香環が好ましく使

用される。このような芳香環としては、ビリジン環、ビラジン環、ビリミジン環、キノリン環、キノキサリン環等が好ましい。ベンゼン環の場合、その置換基としては、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、ハロゲン原子(例えば、クロル基、ブロム基)、アルキルカルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ビペリジンカルバモイル基、モルホリノカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えば、フェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ビペリジルスルファモイル基、モリホリルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えば、フェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アルキルカルボニル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基)、アリールカルボニル基(例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)、又はアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基)を表す。R₁～R₆の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有することが好ましい。

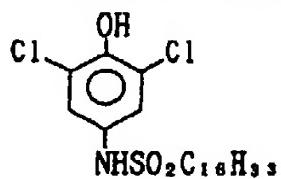
【0130】一般式IIIで表される化合物はカルバモイルヒドラゾンと総称される化合物である。一般式IVで表される化合物はスルホニルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、分子に油溶性を付与するため、該化合物はR₁～R₆の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有することが好ましい。

【0131】一般式III中、R₁はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基)を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はアルキル置換若しくはアリール置換の3級窒素原子を表すが、アルキル置換の3級窒素原子が好ましい。R₂、R₃は水素原子、又は置換基(上記Zのベンゼン環の置換基として挙げたものをその例として挙げることができる)を表し、R₂、R₃が互いに結合して2重結合又は環を形成してもよい。なお、一般式I～IVの化合物の中でも、特に生保存性の観点から本発明では一般式I、IIの化合物が好ましい。

35

[0132] 上記においてR₁～R₆の各基は可能な置換基を有しているものを含み、置換基としては上記乙のベンゼン環の置換基として列挙したものが挙げられる。以下に、一般式I～IVで表される化合物の具体例を示す*

D-1



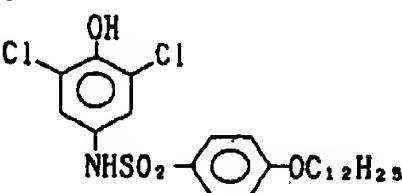
36

*が、本発明の化合物はもちろんこれによって限定されるものではない。

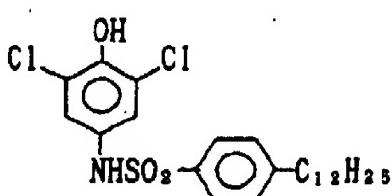
[0133]

[化14]

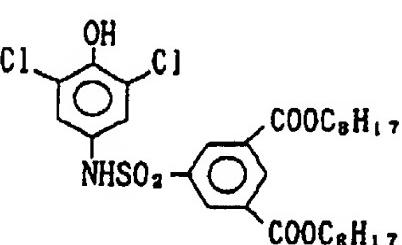
D-2



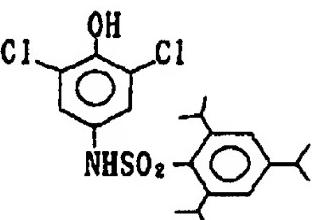
D-3



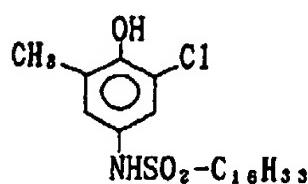
D-4



D-5

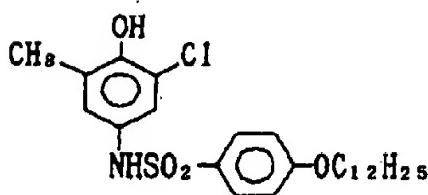


D-6



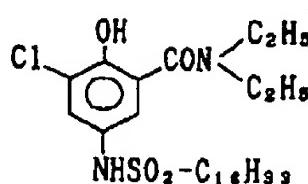
[0134]

D-7

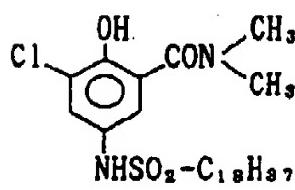


※※[化15]

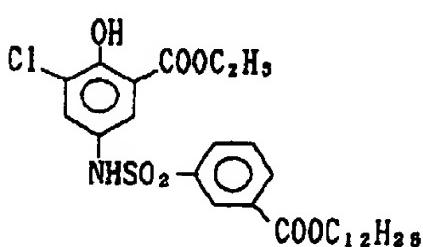
D-8



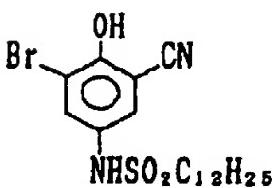
D-9



D-10



D-11

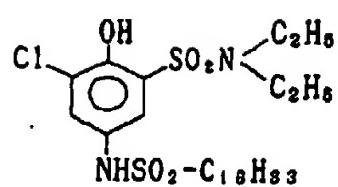


[0135]

[化16]

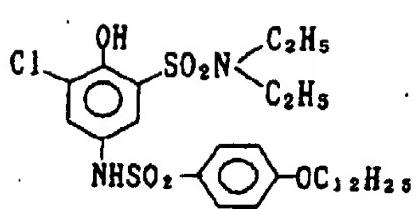
37

D-12

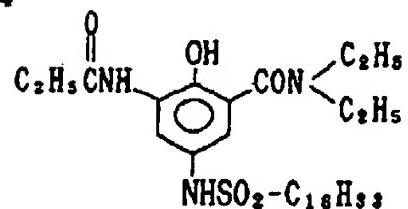


38

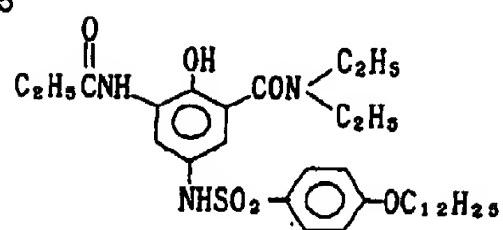
D-13



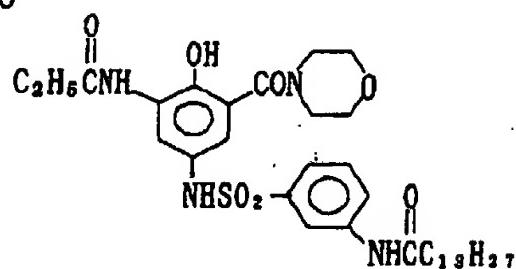
D-14



D-15

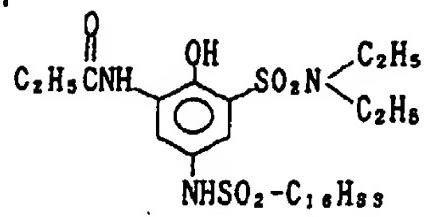


D-16



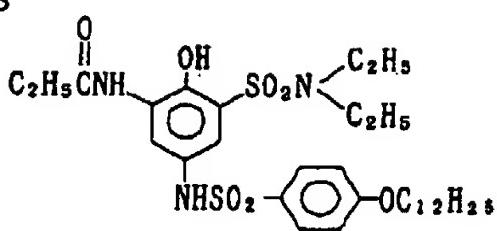
[0136]

D-17

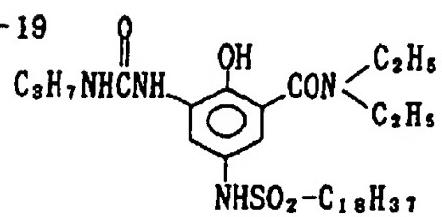


* * [化17]

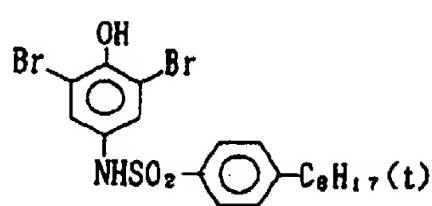
D-18



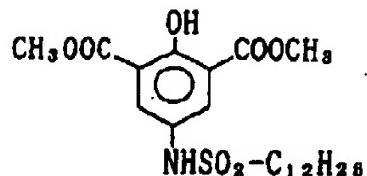
D-19



D-20



D-21



[0137]

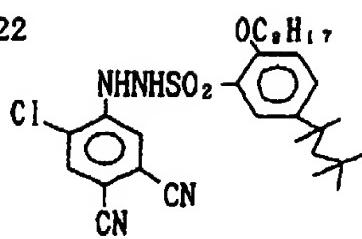
40 [化18]

(21)

特開平10-123689

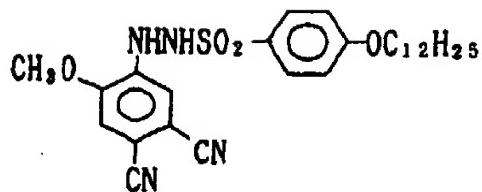
39

D-22

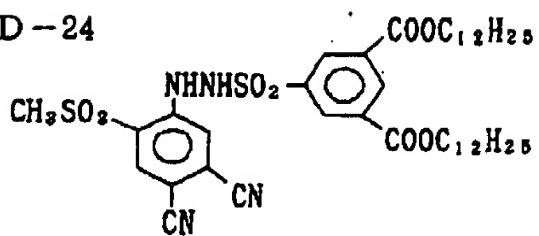


40

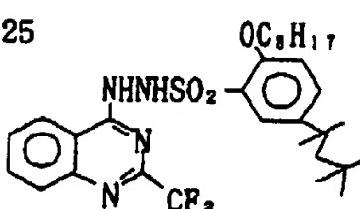
D-23



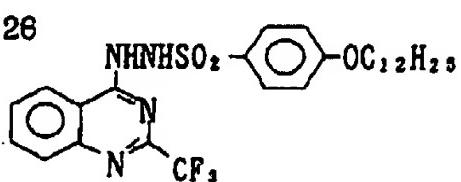
D-24



D-25

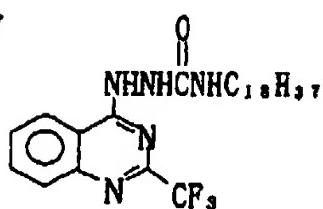


D-26



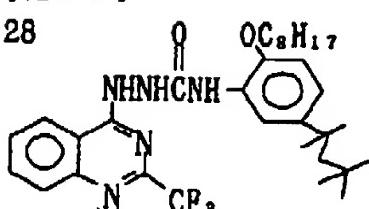
[0138]

D-27

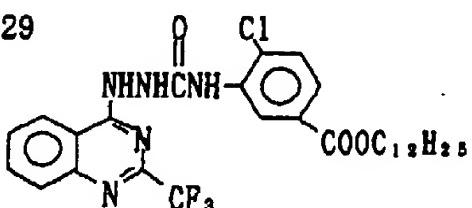


* * [化19]

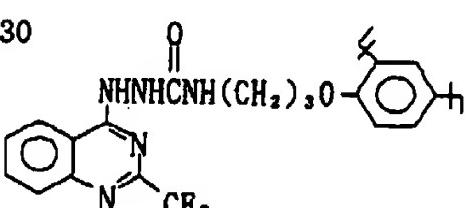
D-28



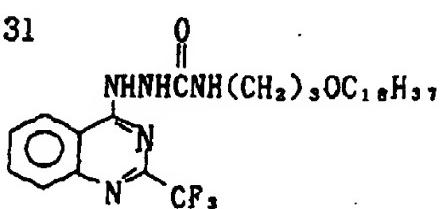
D-29



D-30



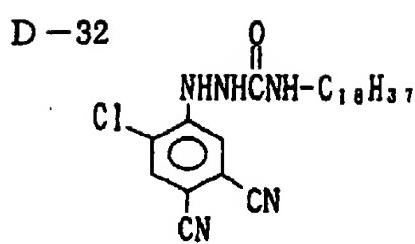
D-31



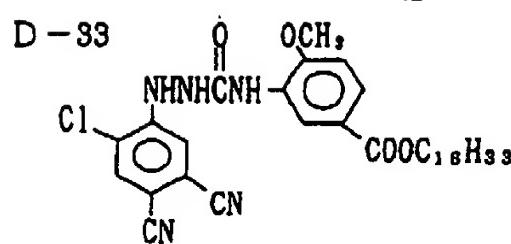
[0139]

[化20]

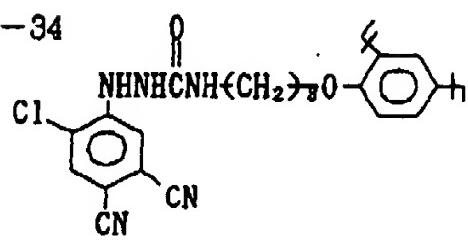
41



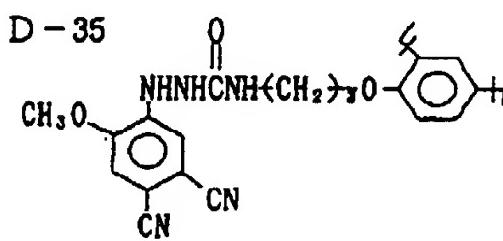
42



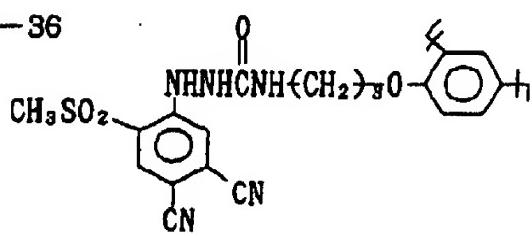
D - 34



D - 35



D - 36



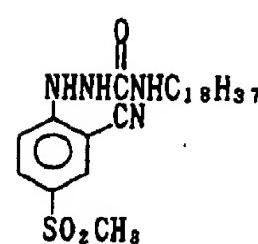
[0140]

D - 37

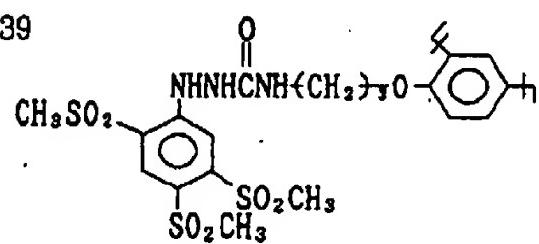


20 [化21]

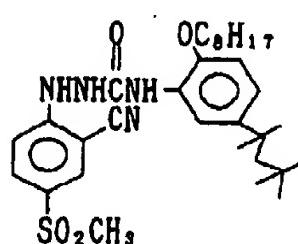
D - 38



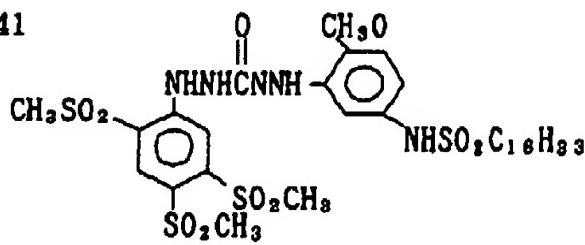
D - 39



D - 40



D - 41



[0141]

40 [化22]

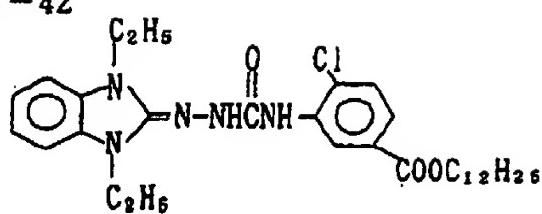
(23)

43

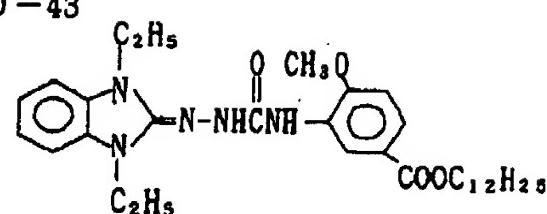
特開平10-123689

44

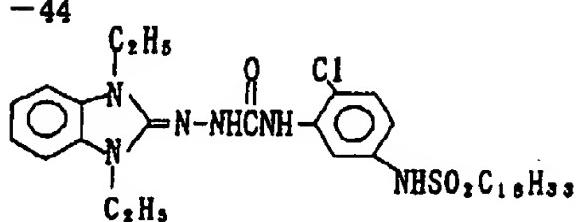
D-42



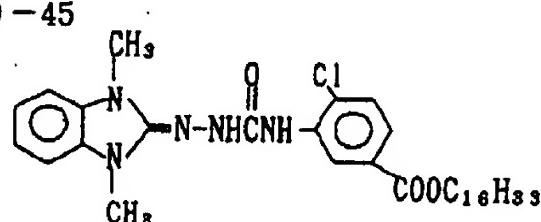
D-43



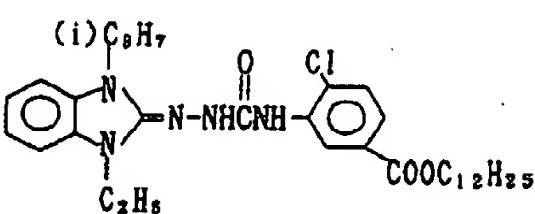
D-44



D-45



D-46

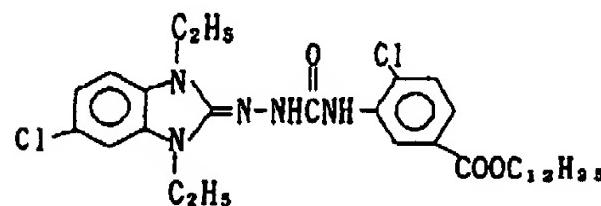


[0142]

[化23]

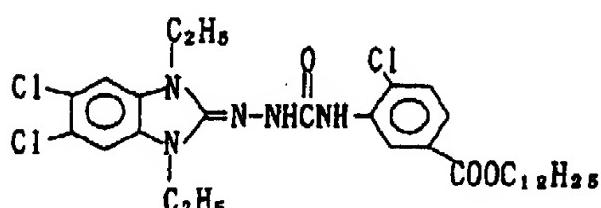
(24)

特開平10-123689

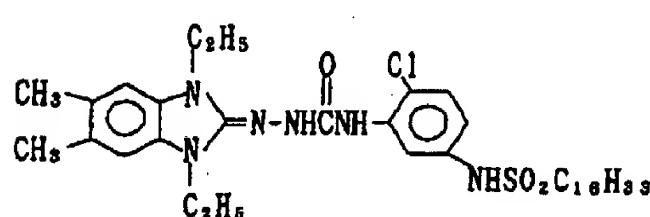
45
D-47

46

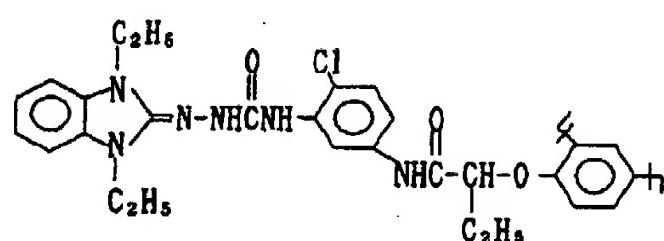
D-48



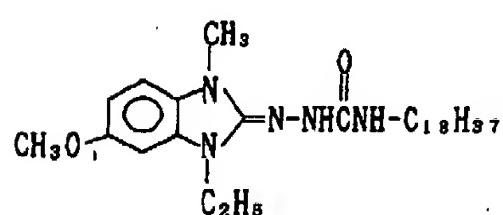
D-49



D-50



D-51

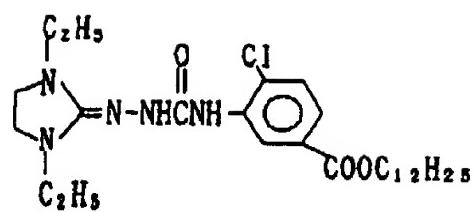


〔0143〕

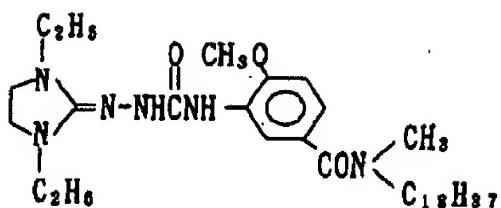
〔化24〕

(25)

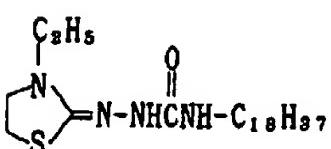
特開平10-123689

47
D-52

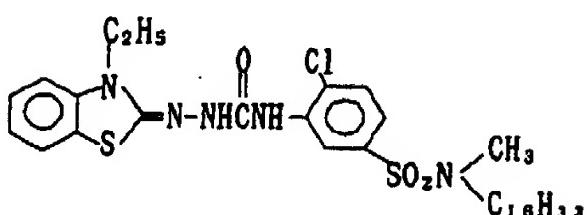
D-53



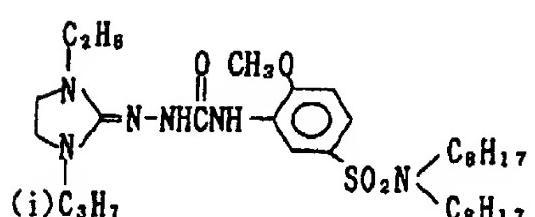
D-54



D-55



D-56



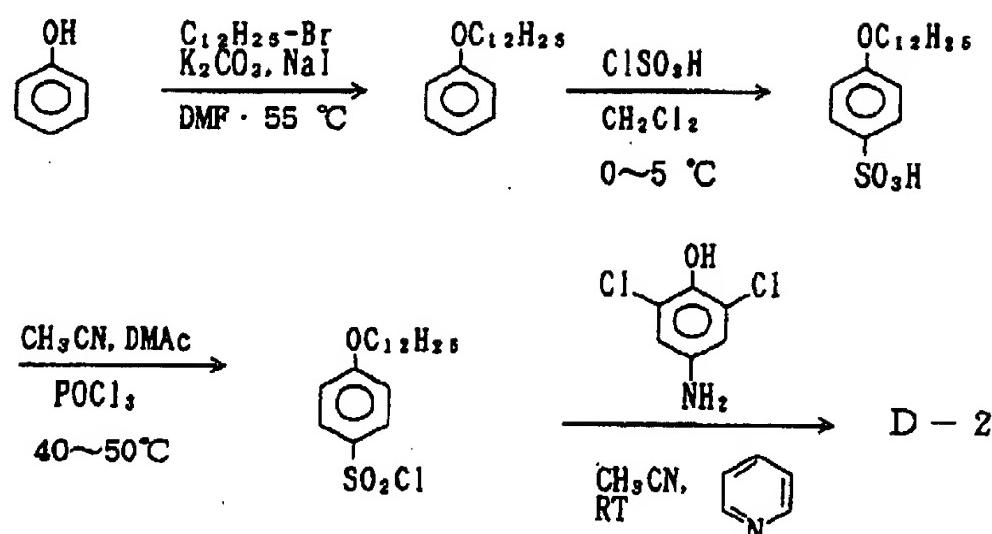
【0144】上記の化合物は、一般的に公知の方法で合成することが可能である。以下に簡単な合成ルートを列挙する。

【0145】
【化25】

49

50

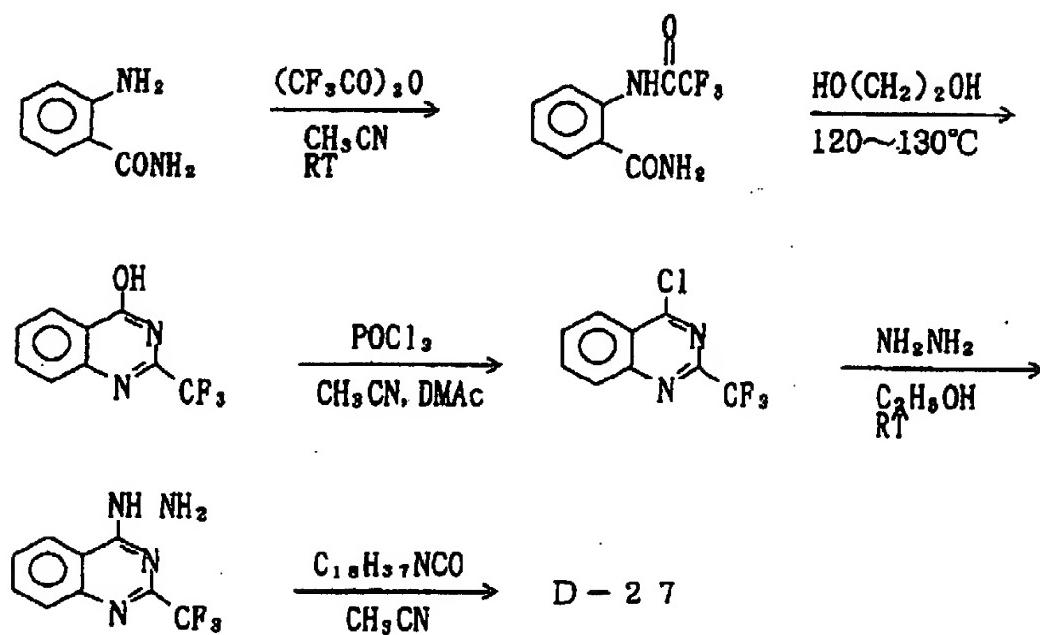
現像主葉D-2の合成



〔0146〕

* * [化26]

現像主葉D-27の合成

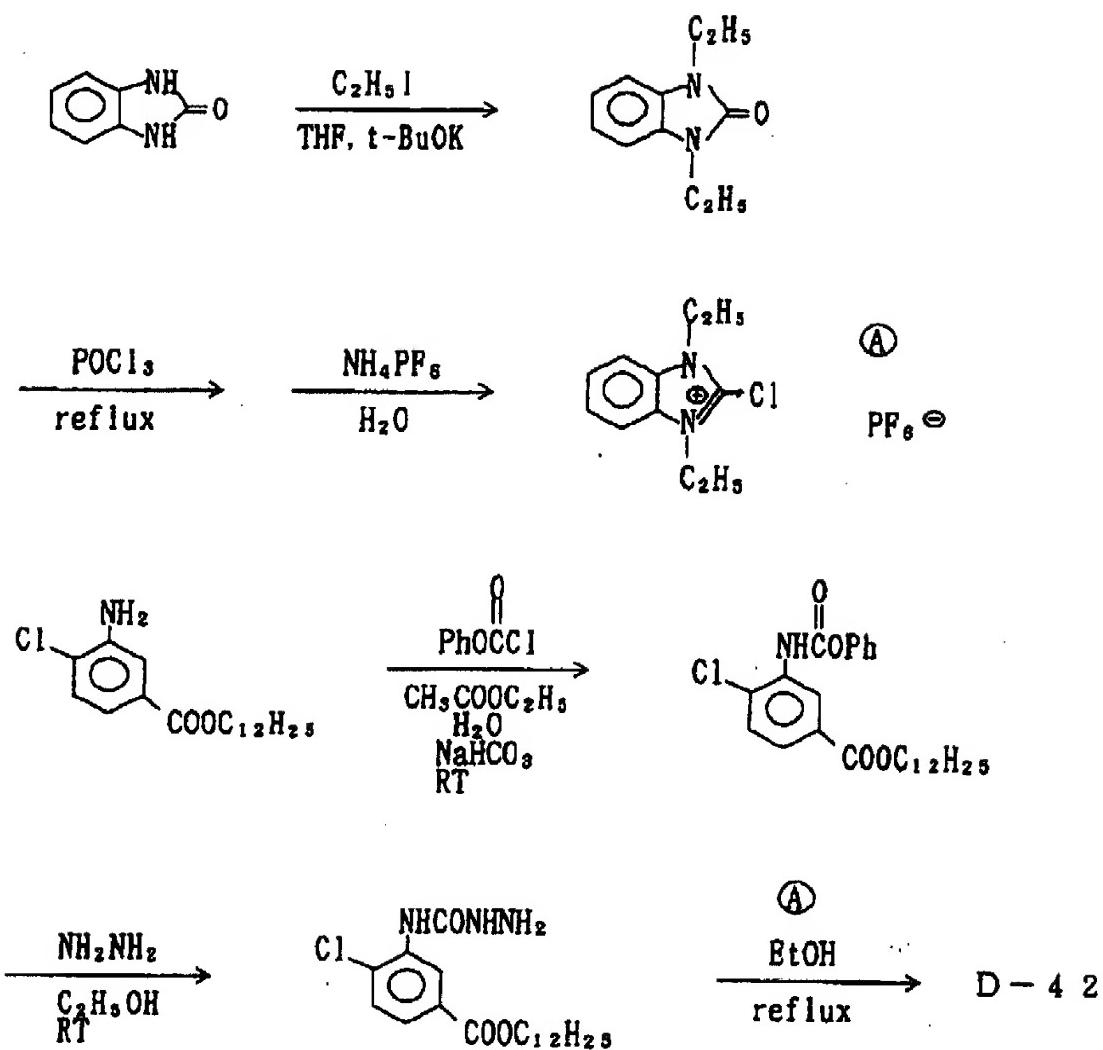


〔0147〕

[化27]

51

現像主葉D-42の合成



【0148】耐拡散性の現像主葉を使用する場合には、耐拡散性現像主葉と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤及び／又は電子伝達剤プレカーサーを用いることができる。特に好ましくは、前記米国特許第5,139,919号、欧州特許公開第418,743号記載のものが用いられる。また、特開平2-230143号、同2-235044号記載のように安定に層中に導入する方法が好ましく用いられる。電子伝達剤又はそのプレカーサーは、前記した現像主葉又はそのプレカーサーの中から選ぶことができる。電子伝達剤又はそのプレカーサーはその移動性が耐拡散性の現像主葉（電子供与体）より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はアミノフェノール類である。また、特開平3-160443号記載のような電子供与体プレカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護層に混色防止、色再現改善等種々の目的で、種々の還元剤を用いることができる。具体的には、欧州特許公開第524,649号、同357,040号、特開平4-249245号、同2-46450号、特開昭63-186240号記載の還元剤が好ましく用いられる。また、特公平3-63733号、特開平1-150

135号、同2-46450号、同2-64634号、30 同3-43735号、欧州特許公開第451,833号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられる。

【0149】それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱の作用により還元性を発現する現像主葉プレカーサーも用いることができる。その他、下記の様な還元剤を感光材料に内蔵してもよい。本発明に用いられる還元剤の例としては、米国特許第4,500,626号の第49～50欄、同第4,839,272号、同第4,330,617号、同4,590,152号、同第40 5,017,454号、同第5,139,919号、特開昭60-140335号の第(17)～(18)頁、同57-40245号、同56-138736号、同59-178458号、同59-53831号、同59-182449号、同59-182450号、同60-119555号、同60-128436号、同60-128439号、同60-198540号、同60-181742号、同61-259253号、同62-244044号、同62-131253号、同62-131256号、同64-13546号の第(40)～(57)頁、特開平1-120553号、欧州特許第220,746A2号の

第78～96頁等に記載の還元剤や還元剤プレカーサーがある。また、米国特許第3,039,869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。現像主薬又は還元剤は、感光材料に内蔵してもよいし、後述する処理材料に内蔵してもよいし、熱現像時に供給される水中に含有させてもよいが、感光材料に内蔵することが好ましい。本発明に於いては現像主薬及び還元剤の総添加量は銀1モルに対して0.1～2.0モル、特に好ましくは0.1～1.0モルである。

【0150】本発明では、4当量カブラーと2当量カブラーを現像主薬の種類によって使い分けることができる。まず、一般式Iの現像主薬に対しては4当量カブラーを使用する。一般式Iの現像主薬では、カップリング部位がスルホニル基によって置換されており、カップリング時に、このスルホニル基がスルフィン酸として離脱するため、カブラー側の離脱基はカチオンとして離脱しなければならない。このため、一般式Iの現像主薬は、カップリング時にプロトンを離脱基として放出可能な4当量カブラーとは反応するが、離脱基がアニオンである2当量カブラーとは反応しない。逆に、一般式II、IIIの現像主薬に対しては2当量カブラーを使用する。一般式II、IIIの現像主薬では、カップリング部位がカルバモイル基によって置換されており、カップリング時に窒素原子上の水素原子がプロトンとして離脱するため、カブラー側の離脱基はアニオンとして離脱しなければならない。このため、一般式II、IIIの現像主薬は、カップリング時にアニオンを離脱基として放出可能な2当量カブラーとは反応するが、離脱基がプロトンである4当量カブラーとは反応しない。この組合せを用いることによって、現像主薬の酸化体の層間移動に由来する色にごりを防止することができる。カブラーの具体例は、4当量、2当量の两者ともセオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(4th Ed. T. H. James編集, macmillan, 1977)291頁～334頁、及び354頁～361頁、特開昭58-12353号、同58-149046号、同58-149047号、同59-11114号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号及び前掲した文献・特許に詳しく述べられている。

【0151】カブラー、現像主薬、耐拡散性還元剤等の疎水性添加剤を、米国特許第2,322,027号記載の方法等の公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4,555,470号、同第4,536,466号、同第4,536,467号、同第4,587,206号、同第4,555,476号、同第4,599,296号、特公平3-62256号等に記載のような高沸点有機溶媒を、必

要に応じて沸点50°C～160°Cの低沸点有機溶媒と共に、用いることができる。また、これら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒等を2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g～0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、さらには0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法や、特開昭62-30242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子として分散させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、特開昭59-157636号の第(37)～(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1,932,299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0152】本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的な化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

【0153】感光材料では、上記のハロゲン化銀乳剤層の間及び最上層、最下層に、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層等の各種の非感光性層を設けてもよく、支持体の反対側にはバック層等の種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167838号、特開昭61-20943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120553号、同5-34884号、同2-64634号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、米国特許第5,017,454号、同第5,139,919号、特開平2-235044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249245号記載のような還元剤を有する保護層又はこれらを組み合わせた層等を設けることができる。

【0154】黄色フィルター層、アンチハレーション層に用いることのできる染料としては、現像時に消色、又は溶出し、処理後の濃度に寄与しないものが好ましい。黄色フィルター層、アンチハレーション層の染料が現像時に消色又は除去されると、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の1/3以下、好ましくは1/10以下となることであり、現像時に染料の成分が感光材料から溶出又は処理材料中に転写してもよいし、現像時に反応

して無色の化合物に変わってもよい。

【0155】本発明の感光材料中に使用できる染料としては、公知の染料を用いることができる。例えば、現像液のアルカリに溶解する染料や、現像液中の成分、亜硫酸イオンや主葉、アルカリと反応して消色するタイプの染料も用いることができる。具体的には、欧州特許出願EP 549, 489 A号記載の染料や、特開平7-152129号のEx F 2~6の染料が挙げられる。特願平6-259805号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。この染料は、感光材料を処理液で現像する場合にも用いることができるが、感光材料を後述する処理シートを用いて熱現像する場合に特に好ましい。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくこともできる。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものを用いることができ、媒染剤の例としては、US 4, 50, 626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物及び還元剤を用い、現像時にアルカリで可動性色素を放出させ、処理液に溶出させ、又は処理シートに転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4, 559, 290号、同第4, 783, 369号、欧州特許第220, 746A2号、公開技報87-6119号に記載されている他、特願平6-259805号の段落番号0080-0081に記載されている。

【0156】消色するロイコ染料等を用いることもでき、具体的には特開平1-150132号に有機酸金属塩の顕色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顕色剤錯体は熱又はアルカリ剤と反応して消色するため、本発明において感光材料を熱現像する場合には、このロイコ色素と顕色剤の組み合わせが好ましい。ロイコ色素には公知のものが利用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁(化成品工業協会)、「新版染料便覧」242頁(丸善、1970)、R. Garner

「Reports on the Progress of Appl. Chem」56, 199頁(1971)、「染料と薬品」19、230頁(化成品工業協会、1974)、「色材」62、288頁(1989)、「染料工業」32、208等に記載がある。顕色剤としては、酸性白土系顕色剤、フェノールホルムアルデヒドレジンの他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノール-サリチル酸-ホルムアルデヒドレジンの金属塩、ロダン塩、キサントゲン酸塩の金属塩等が有利であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顕色剤のうち、油溶性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3, 864, 146号、同第4, 046, 941号各

明細書、及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。

【0157】本発明の感光材料は硬膜剤で硬膜されいることが好ましい。硬膜剤の例としては、米国特許第4, 678, 739号第41欄、同第4, 791, 042号、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号、特開平4-218044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒド等)、アシリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤(N, N'-エチレンーピス(ビニルスルホニルアセタミド)エタン等)、N-メチロール系硬膜剤(ジメチロール尿素等)、ほう酸、メタほう酸又は高分子硬膜剤(特開昭62-234157号等に記載の化合物)が挙げられる。これらの硬膜剤の使用量は、親水性バインダー1g当たり0.001~1gであり、0.005~0.5gが好ましい。

【0158】感光材料には、種々のカブリ防止剤又は写真安定剤及びそれらのプレカーサーを使用することができます。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5, 089, 378号、同第4, 500, 627号、同第4, 614, 702号、特開昭64-13564号(7)~(9)頁、(57)~(71)頁及び(81)~(97)頁、米国特許第4, 775, 610号、同第4, 626, 500号、同第4, 983, 494号、特開昭62-174747号、同62-239148号、特開平1-150135号、同2-110557号、同2-178650号、RD17, 643号(1978年)(24)~(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物の使用量は、銀1モル当たり 5×10^{-6} ~ 1×10^{-1} モルが好ましく、さらに 1×10^{-1} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく用いられる。

【0159】本発明の感光材料は、露光後、この感光材料の感光層面及び/又は処理材料の処理層面に水を供給した後にそれらの面を貼り合せ、加熱することにより現像される。本発明は、上記のような熱現像において高感度で良好な高温現像カブリ防止を達成する目的でなされたものであり、液現像を行うことによる環境への負荷を軽減することを目指すものであるが、本発明の感光材料をアルカリ処理液を用いたアクチベータ法又は現像主葉/塩基を含む処理液で現像することで画像を形成することも可能である。

【0160】感光材料の加熱処理は当該技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば、写真工学の基礎(1970年、コロナ社発行)の553頁~555頁、1978年4月発行映像情報40頁、Nabell's Handbook of Photography and Reprography 7th Ed. (Vna Nostrand and Reinhold Company)の32~33

頁、米国特許第3, 152, 904号、同第3, 301, 678号、同第3, 392, 020号、同第3, 457, 075号、英国特許第1, 131, 108号、同第1, 167, 777号及びリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9~15頁(RD-17029)に記載されている。

【0161】アクチベーター処理とは、発色現像主薬を感光材料の中に内蔵させておき、発色現像主薬を含まない処理液で現像処理を行う処理方法である。この場合の処理液は通常の現像処理液成分に含まれている発色現像主薬を含まないことが特徴で、その他の成分(例えば、アルカリ、補助現像主薬等)を含んでいてもよい。アクチベーター処理については、欧州特許第545, 491A1号、同第565, 165A1号等の公知文献に例示されている。

【0162】現像主薬／塩基を含む処理液で現像する方法は、R.D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、及び同No. 307105の880~881頁に記載されている。次に、本発明において、熱現像処理の場合に用いられる処理素材及び処理方法について詳細に説明する。

【0163】本発明の感光材料には、熱現像を促進する目的で熱溶剤を添加してもよい。その例としては、米国特許第3, 347, 675号及び同第3, 667, 959号に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられる。具体的には、アミド誘導体(ベンズアミド等)、尿素誘導体(メチル尿素、エチレン尿素等)、スルホンアミド誘導体(特公平1-40974号及び特公平4-13701号に記載されている化合物等)、ポリオール化合物、ソルビトール類、及びポリエチレングリコール類が挙げられる。熱溶剤が水不溶性の場合は、固体分散物として用いることが好ましい。添加する層は目的に応じ、感光層、非感光性層のいずれでもよい。熱溶剤の添加量は、添加する層のバインダーの10重量%~500重量%であり、20重量%~300重量%が好ましい。

【0164】熱現像工程の加熱温度は、約50°Cから250°Cであるが、特に80°Cから150°Cが有用である。

【0165】熱現像工程において必要とされる塩基を供給するために、塩基又は塩基プレカーサーを含有する処理層を有する処理材料が用いられる。処理材料にはこの他に加熱現像時に空気を遮断したり、感光材料からの素材の揮散を防止したり、塩基以外の処理用の素材を感光材料に供給したり、現像後に不要になる感光材料中の素材(YF染料、AH染料等)又は現像時に生成する不要成分を除去したりする機能を持たせてもよい。処理材料の支持体とバインダーには、感光材料と同様のものを用いることができる。処理材料には、前述の染料の除去その他の目的で、媒染剤を添加してもよい。媒染剤は写真

分野で公知のものを用いることができ、U.S. 4, 500, 626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることができる。また、U.S. 4, 463, 079号記載の色素受容性の高分子化合物を用いてもよい。また前記した熱溶剤を含有させてもよい。

【0166】処理材料を用いて熱現像するに際し、現像促進又は処理用素材の転写促進、不要物の拡散促進の目的で少量の水を用いる。具体的には、米国特許第4, 704, 245号、同第4, 470, 445号、特開昭61-238056号等に記載されている。水には無機のアルカリ金属塩や有機の塩基、低沸点溶媒、界面活性剤、かぶり防止剤、難溶性金属塩との錯形成化合物、防黴剤、防腐剤が含まれてもよい。水としては、一般に用いられる水であれば特に制限はない。具体的には、イオン交換水、蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。また、本発明の感光材料及び処理材料を用いる熱現像装置においては、水を使い切りで使用してもよいし、循環し繰り返し使用してもよい。後者の場合、材料から溶出した成分を含む水を使用することになる。また、特開昭63-144354号、同63-144355号、同62-38460号、特開平3-210555号等に記載の装置や水を用いてもよい。水を、感光材料、処理材料又はその両者に付与する方法を用いることができる。その使用量は、感光材料及び処理材料の(バック層を除く)全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の1/10~1倍に相当する量であることが好ましい。この水を付与する方法としては、例えば、特開昭62-253159号(5頁)、特開昭63-85544号等に記載の方法が好ましく用いられる。また、溶媒をマイクロカプセルに閉じ込めたり、水和物の形で予め感光材料、処理材料又はその両者に内蔵させて用いることもできる。付与する水の温度は、前記特開昭63-85544号等に記載のように30°C~60°Cであればよい。

【0167】加熱現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロック、プレート、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外及び遠赤外ランプヒーター等に接触させたり、高温の雰囲気中を通過させる方法等がある。感光材料と処理材料を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせる方法には、特開昭62-253159号、特開昭61-147244号(27頁記載)の方法が適用できる。加熱温度としては70°C~100°Cが好ましい。

【0168】本発明の感光材料の処理には、種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75247号、同59-177547号、同59-181353号、同60-18951号、実開昭62-25944号、特願平4-277517号、同4-2430

72号、同4-244693号、同6-164421号、同6-164422号等に記載されている装置等が好ましく用いられる。また、市販の装置としては富士写真フィルム(株)製ピクトロスタット100、同ピクトロスタット200、同ピクトロスタット300、同ピクトロスタット330、同ピクトロスタット50、同ピクトログラフィー3000、同ピクトログラフィー2000等が使用できる。

【0169】本発明の感光材料及び/又は処理材料は加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。この発熱の発熱要素には、特開昭61-145544号等に記載のものを利用できる。

【0170】本発明においては、現像によって生じた現像銀や未現像のハロゲン化銀を除去することなく画像情報を取り込むこともできるが、除去後に画像を取り込むこともできる。後者の場合には、現像と同時に現像後にこれらを除去する手段を適用することができる。現像と同時に感光材料中の現像銀を除去したり、ハロゲン化銀を錯化乃至可溶化させるために、処理材料に漂白剤として作用する銀の酸化剤、再ハロゲン化剤又は定着剤として作用するハロゲン化銀溶剤を含有させておき、熱現像時にこれらの反応を生じさせることができる。また、画像形成の現像終了後に銀の酸化剤、再ハロゲン化剤又はハロゲン化銀溶剤を含有させた第二の材料を感光材料と貼り合わせて現像銀の除去又はハロゲン化銀の錯化乃至可溶化を生じさせることもできる。本発明においては、撮影とそれに続く画像形成現像の後で画像情報を読み取る障害とならない程度にこれらの処理を施すことが好ましい。特に未現像のハロゲン化銀はゼラチン膜中では高いヘイズを生じ、画像のバックグラウンドの濃度を上昇させるため、上記のような錯化剤を用いてヘイズを減少させたり、可溶化させて膜中から全量又はその一部を除去することが好ましい。また、ハロゲン化銀自身のヘイズを減少させる目的で平均アスペクト比の高い平板粒子を用いたり、塩化銀含有率の高い平板粒子を用いたりすることも好ましい。

【0171】本発明の処理材料において使用できる漂白剤としては、常用されている銀漂白剤を任意に使用できる。このような漂白剤は米国特許第1,315,464号及び同第1,948,640号、及びPhotographic Chemistry, Vol. 2, Chapter 30, Foundation Pre*

一般式(I) $N(R^1)(R^2)-C(=S)-X-R^3$

一般式(I)中、Xは、硫黄原子又は酸素原子を表す。R¹及びR²は同じであっても異なってもよく、各々、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環残基又はアミノ基を表す。R³は脂肪族又はアリール基を表す。R¹とR²又はR²とR³は互いに結合して5員又は6員のヘテロ環を形成してもよい。上記のハロゲン化銀溶剤を併用して

* ss, London, Englandに記載されている。これらの漂白剤は写真銀像を効果的に酸化しそして可溶化する。有用な銀漂白剤の例には、アルカリ金属重クロム酸塩、アルカリ金属フェリシアン化物がある。好ましい漂白剤は水に可溶な物であり、そしてニンヒドリン、インダンジョン、ヘキサケトシクロヘキサン、2,4-ジニトロ安息香酸、ベンゾキノン、ベンゼンスルホン酸、2,5-ジニトロ安息香酸を包含する。また、金属有機錯体、例えば、シキロヘキシリジアルキルアミノ4酢酸の第2鉄塩及びエチレンジアミン4酢酸の第2鉄塩、クエン酸の第2鉄塩がある。定着剤としては、前記の感光材料を現像する処理材料(第一の処理材料)に含ませることのできるハロゲン化銀溶剤とすることはできる。第二の処理材料に用いるバインダー、支持体、その他の添加剤に関しては、第一の処理材料と同じ物を用いることができる。漂白剤の塗布量は、張り合わせられる感光材料の含有銀量に応じて変えられるべきであるが、感光材料の単位面積当たりの塗布銀量の0.01モル~1.0モル/感光材料の塗布銀モルの範囲で使用される。好ましくは0.1から3モル/感光材料の塗布銀モルであり、さらに好ましくは0.1~2モル/感光材料の塗布銀モルである。

【0172】ハロゲン化銀溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムのようなチオ硫酸塩、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウムの如き亜硫酸塩、チオシアノ酸カリウム、チオシアノ酸アンモニウムのようなチオシアノ酸塩、特公昭47-11386号記載の1,8-ジ-3,6-ジチアオクタン、2,2'-チオジエタノール、6,9-ジオキサ-3,12-ジチアテトラデカン-1,14-ジオールのようなチオエーテル化合物、特願平6-325350号記載のウラシル、ヒダントインの如き5乃至6員環のイミド環を有する化合物、特開昭53-144319号記載の下記一般式(I)の化合物を用いることができる。Analytica Chemica Acta) 248巻604~614頁(1991年)記載のトリメチルトリアゾリウムチオレートのメソイオンチオレート化合物も好ましい。特願平6-206331号記載のハロゲン化銀を定着して安定化しうる化合物もハロゲン化銀溶剤として使用しうる。

【0173】

用いてもよい。上記化合物の中でも、亜硫酸塩、ウラシルやヒダントインのような5乃至6員のイミド環を有する化合物が特に好ましい。特にウラシルやヒダントインはカリウム塩として添加すると、処理材料の保存時の光沢低下が改善できる点で好ましい。

50 【0174】処理層中の全ハロゲン化銀溶剤の含有量

は、0.01～100ミリモル/m²であり、0.1～50ミリモル/m²であることが好ましく、10～50ミリモル/m²であることがより好ましい。感光材料の塗布銀量に対する処理層中の全ハロゲン化銀溶剤の含有量はモル比で、1/20～20倍で、好ましくは1/10～10倍で、より好ましくは1/3～3倍である。ハロゲン化銀溶剤は、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルプロピルグリコール等の溶媒又はアルカリ若しくは酸性水溶液に添加してもよいし、固体微粒子を分散させて塗布液に添加してもよい。

【0175】また、処理材料に物理現像核及びハロゲン化銀溶剤を含ませておき、現像と同時に感光材料のハロゲン化銀を可溶化、及び処理層に固定してもよい。物理現像核は、感光材料より拡散してきた可溶性銀塩を還元して物理現像銀に変換し、処理層に固定させるものである。物理現像核としては、亜鉛、水銀、鉛、カドミウム、鉄、クロム、ニッケル、錫、コバルト、銅、ルテニウム等の重金属、パラジウム、白金、銀、金等の貴金属、又はこれらの硫酸、セレン、テルル等のカルコゲン化合物のコロイド粒子等の物理現像核として公知のものはすべて使用できる。これらの物理現像核物質は、対応する金属イオンをアスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ハイドロキノン等の還元剤で還元して、金属コロイド分散物をつくるか、又は可溶性硫化物、セレン化物若しくはテルル化物溶液を混合して、水不溶性の金属硫化物、金属セレン化物若しくは金属テルル化物のコロイド分散物をつくることによって得られる。これら分散物は、ゼラチンのような親水性バインダー中に形成されるのが好ましい。コロイド銀粒子の調製法は、米国特許第2,688,601号等に記載されている。必要に応じて、ハロゲン化銀乳剤調製法で知られている過剰の塩を除去する、脱塩法を行ってもよい。これらの物理現像核としては、2～200nmの粒径のものが好ましく用いられる。処理層におけるこれらの物理現像核の含有量は、通常、10⁻³～100mg/m²であり、10⁻²～10mg/m²が好ましい。物理現像核は、別途調製して塗布液中に添加することもできるが、親水性バインダーを含有する塗布液中で、例えば、硝酸銀と硫化ナトリウム、又は、塩化金と還元剤等を反応させて作成してもよい。物理現像核としては、銀、硫化銀、硫化パラジウム等が好ましく用いられる。錯化剤シートに転写した物理現像銀を画像として用いる場合は、硫化パラジウム、硫化銀等が、カブリが低く、D_{max}（最大濃度）が高いという点で、好ましく用いられる。

【0176】第一の処理材料、第二の処理材料共に、最低一つの重合性タイミング層を有することができる。この重合性タイミング層は、所望とするハロゲン化銀と色素供与性化合物、又は現像主葉の反応が実質的に完了するまでの間、漂白・定着反応を一時的に遅延させること

が可能である。タイミング層は、ゼラチン、ポリビニルアルコール、又は、ポリビニルアルコール-ポリビニルアセテートからなることができる。この層は、また、例えば、米国特許第4,056,394号、同第4,061,496号、及び同第4,229,516号に記載されているようなバリアータイミング層であってもよい。このタイミング層の膜厚は5～50ミクロンであり、10～30ミクロンであることが好ましい。

【0177】本発明においては、現像後の感光材料を第102の処理材料を用いて漂白・定着するには、感光材料及び第2の処理材料双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光材料又は第2の処理材料に与えた後、感光材料と第2の処理材料を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、40℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱する。水の量、水の種類、水の付与方法、及び感光材料と処理材料を重ね合わせる方法については、第一の処理材料と同様のものを用いることができる。

【0178】第2の処理材料としては、より具体的には、特開昭59-136733号、米国特許第4,124,398号、特開昭55-28098号に記載されている漂白・定着シートを用いることができる。

【0179】感光材料には、塗布助剤、剥離性改良、スペリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号（1991年3月22日、アズテック有限会社発行）の136～138頁、特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。感光材料には、スペリ性防止、帯電防止、剥離性改30良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、又はフッ素油等のオイル状フッ素系化合物若しくは四フッ化エチレン樹脂等の固体状フッ素化合物樹脂等の疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0180】感光材料には滑り性があることが好ましいから、感光材料に滑り剤を含有させることができる。滑り剤を、感光層面、バック面共に用いることが好ましい。好ましい滑り性としては、動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この動摩擦係数は、直徑5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の測定値を表す（25℃、60%RH）。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられ、特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。滑り剤を添加す

40

50

る添加層としては、乳剤層の最外層やバック層が好ましい。

【0181】また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれ、体積抵抗率が $10^9 \Omega \cdot cm$ 以下、より好ましくは $10^8 \Omega \cdot cm$ 以下で、粒子サイズが $0.01 \sim 1.0 \mu m$ の結晶性の金属酸化物又はこれらの複合酸化物 (Sb 、 P 、 B 、 In 、 S 、 Si 、 C 等) の微粒子、さらにはゾル状や金属酸化物又はこれらの複合酸化物の微粒子である。感光材料への含有量としては $5 \sim 500 mg/m^2$ が好ましく、 $10 \sim 350 mg/m^2$ であることが特に好ましい。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、 $1/100 \sim 100/5$ がより好ましい。

【0182】感光材料又は処理シートの構成(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減防止等の膜物性改良の目的で、種々のポリマーラテックスを含有させることができ。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い($40^\circ C$ 以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、また、ガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0183】本発明の感光材料にはマット剤が含まれることが好ましい。マット剤は乳剤面、バック面のどちらに添加されてもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子等が好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu m$ が好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために $0.8 \mu m$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えば、ポリメチルメタクリレート($0.2 \mu m$)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比) $0.3 \mu m$)、ポリスチレン粒子($0.25 \mu m$)、コロイダルシリカ($0.03 \mu m$)が挙げられる。具体的には、特開昭61-88256号(29頁)に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、A

S樹脂ビーズ等の特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。その他、前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0184】本発明において、感光材料及び処理シートの支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎-銀塩写真編-」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)~(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリブロビレン、ポリイミド、セルロース類(例えば、トリシアセチルセルロース)等が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面又は両面をラミネートされた紙を用いることもできる。この他に、特開昭62-253159号(29)~(31)頁、特開平1-161236号(14)~(17)頁、特開昭63-316848号、特開平2-22651号、同3-56955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0185】特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光材料用の支持体として、特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-231825号、同4-253545号、同4-258828号、同4-240122号、同4-221538号、同5-21625号、同5-15926号、同4-331928号、同5-199704号、同6-13455号、同6-14666号各公報に記載の支持体を好ましく用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0186】また、支持体と感光材料の構成層を接着させるために、支持体に表面処理を施すことが好ましい。表面処理としては、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理等の表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火炎処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗層について述べると、单層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の中から選ばれた单量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物として、レゾルシンとヨークロルフェノールがある。下塗層に使用可能なゼラチン硬化剤としては、クロム塩(クロム明ばん

等)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジン等)、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物等を挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子(0.01~10μm)をマット剤として含有させてよい。

【0187】また、支持体として、例えば、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、同5-106979号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報等を記録することが好ましい。

【0188】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性又は有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。磁性体粒子としては、 γ Fe₂O₃等の強磁性酸化鉄、Co被着 γ Fe₂O₃、Co被着マグнетイト、Co含有マグネット、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライト等を使用でき、Co被着 γ Fe₂O₃等のCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては、針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積は50m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは 3.0×10^4 ~ 3.0×10^5 A/mであり、特に好ましくは 4.0×10^4 ~ 2.5×10^6 A/mである。強磁性体粒子に、シリカ及び/又はアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。また、特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0189】磁性体粒子に用いられるバインダーには、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体等)及びそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは-40°C~300°C、重量平均分子量は0.2万~100万である。例えば、ビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリーセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネート等のセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アシリシン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレ

ンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート類、これらのイソシアネート類とボリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネート等が挙げられ、例えば、特開平6-59357号に記載されている。

- 10 【0190】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法としては、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミル等が好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μm~10μm、好ましくは0.2μm~5μm、より好ましくは0.3μm~3μmである。磁性体粒子とバインダーの重量比は、好ましくは0.5:100~60:100であり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005~3g/m²、好ましくは0.01~2g/m²、さらに好ましくは0.02~0.5g/m²である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面又はストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としては、エアードクター、ブレード、エナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファロール、グラビヤ、キス、キャスト、30 スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。
- 40 【0191】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨等の機能を合せ持たせてよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化硅素、二酸化チタン、シリコンカーバイト等の酸化物、炭化硅素、炭化チタン等の炭化物、ダイアモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート(例えば、保護層、潤滑剤層等)してもよい。この時使用するバインダーには前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感光材料については、US5,336,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同5,215,874号、EP466,130号に記載さ
- 50

れている。

【0192】上述の磁気記録層を有する感光材料に好ましく用いられるポリエステル支持体についてさらに記すが、感光材料、処理、カートリッジ及び実施例等も含め詳細については、公開技術、公技番号94-6023（発明協会：1994.3.15）に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸としては、2, 6-, 1, 5-, 1, 4-、及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。重量平均分子量の範囲は約5, 000乃至200, 000である。ポリエステルのTgは50°C以上であり、さらに90°C以上が好ましい。

【0193】次にポリエステル支持体には、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40°C以上Tg未満、より好ましくはTg-20°C以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えば、SnO_xやSb_xO_y等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。また、端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止する等の工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでよい。また、ライトバンピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料又は顔料を塗り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0194】次に、感光材料を装填することのできるフィルムバトローネについて記す。本発明で使用されるバトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料は、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテル等である。さらに、バトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよく、カーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニ

オン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたバトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25°C、25%RHでの抵抗が10¹²Ω以下のものが好ましい。通常プラスチックバトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料等を練り込んだプラスチックを使って製作される。バトローネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有效である。バトローネのケースの容積は、30cm³以下、好ましくは25cm³以下とすることが好ましい。バトローネ及びバトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

【0195】さらに、スプールを回転してフィルムを送り出すバトローネでもよい。またフィルム先端がバトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をバトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS4, 834, 306号、同5, 226, 613号に開示されている。

【0196】このカラー撮影材料を用いてカラーベーバーや熱現像感光材料にプリントを作製する方法として、特開平5-241251号、同5-19364号、同5-19363号記載の方法を用いることができる。

【0197】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0198】（実施例1）

<乳剤A-1の調製>重量平均分子量15000のゼラチン12.5g、臭化カリウム4.35g及び沃化カリウム0.32gを含む蒸留水950mlを反応容器に入れ、45°Cに昇温した。この溶液に、強く攪拌しながら、硝酸銀8.3gを含む水溶液50mlと臭化カリウム2.67gを含む水溶液50mlとを45秒間で添加した。添加終了後、六塩化イリジウム酸カリウム0.38mgを加えた。4分間45°Cに保った後、反応溶液の温度を63°Cに上昇させた。ゼラチン17.0gを蒸留水130mlと共に加えた後、硝酸銀51.2gを含む水溶液150mlと臭化カリウムの24.8%水溶液とを添加流量を加速しながら、且つ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0mVとなるように13分間にわたって添加した。添加終了後2分間63°Cに保った後、反応液の温度を45°Cに下降させた。次いで、硝酸銀5.9gを含む水溶液50mlと沃化カリウム5.82gを含む水溶液320mlとを5分間にわたって添加した。さらに、硝酸銀104.3gを含む水溶液350mlと臭化カリウムの25%水溶液とを反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して90mVとなるように45分

間にわたって添加した。添加終了後、臭化カリウム1.4 g 及びエチルチオスルホン酸ナトリウム4 mg を加え、45°Cで5分間保った後、温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。得られた感光性ハロゲン化銀乳剤は、平均等価円直径が0.42 μm、平均粒子厚みが0.19 μmの六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤A-1とした。

【0199】<乳剤B-1の調製>次に、重量平均分子量15000のゼラチン0.74 g 及び臭化カリウム0.7 g を含む蒸留水930 ml を反応容器中に入れ、40°Cに昇温した。この溶液に、強く攪拌しながら硝酸銀1.2 g を含む水溶液30 ml と臭化カリウム0.82 g を含む水溶液30 ml とを30秒間で添加した。添加終了後1分間40°Cに保った後、反応溶液の温度を75°Cに上昇させた。ゼラチン27.0 g を蒸留水200 mlと共に加えた後、硝酸銀22.5 g を含む水溶液100 ml と臭化カリウム15.43 g を含む水溶液80 ml とを添加流量を加速しながら11分間にわたって添加した。次いで、硝酸銀75.1 g を含む水溶液250 ml 、及び沃化カリウムと臭化カリウムとのモル比が3:97である水溶液（臭化カリウムの濃度26%）を添加流量を加速しながら、且つ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して2 mVとなるように20分間で添加した。さらに、硝酸銀18.7 g を含む水溶液75 ml と臭化カリウムの21.9%水溶液とを3分間にわたって、且つ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0*

緑感性乳剤用増感色素I

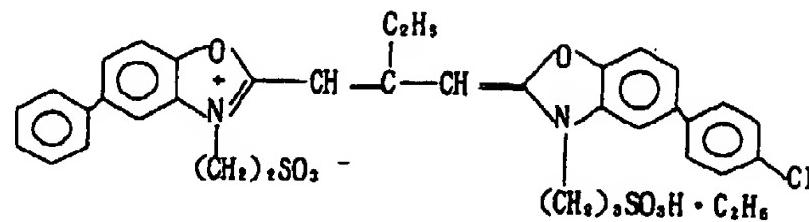
(36) 70

* mVとなるように添加した。添加終了後1分間75°Cに保った後、反応液の温度を55°Cに下降させた。次いで、硝酸銀8.1 g を含む水溶液120 ml と沃化カリウム7.26 g を含む水溶液320 ml とを5分間にわたって添加した。添加終了後、臭化カリウム5.5 g 及び六塩化イリジウム酸カリウム0.04 mg を加え、55°Cで1分間保った後、さらに硝酸銀44.3 g を含む水溶液180 ml と臭化カリウム34.0 g を含む水溶液160 ml とを8分間にわたって添加した。温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。得られた感光性ハロゲン化銀乳剤は平均等価円直径が0.90 μm、平均粒子厚みが0.24 μmの六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤B-1とした。

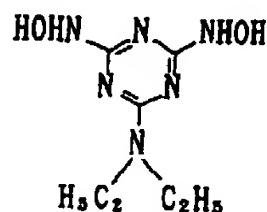
【0200】<化学増感>乳剤A-1、B-1について40°C、pH=6.2、pAg=9.0の条件で緑感性乳剤用増感色素I、化合物I、チオシアン酸カリウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムを添加して分光増感及び化学増感を施した。このとき、緑感性乳剤用増感色素Iの量を各乳剤の粒子表面積に比例させて変化させた。また、化学増感剤（化合物I）の量は各々の乳剤の1/100秒露光の感度が最高になるように調節した。こうして調製した緑感性乳剤を乳剤A-1 g、B-1 gとした。

【0201】

【化28】



化合物I



【0202】<銀塩エピタキシーの形成と化学増感>乳剤B-1 g に含まれるホスト粒子について40°C、P 50

H=6.2、pAg=9.0の条件で、0.06MのKI水溶液5ccを添加してから緑感性乳剤用増感色素I

を 2.0×10^{-3} mol/mol Agだけ添加した後、まず1.2MのNaCl水溶液30ccを添加し、次に1.2MのKBr水溶液30ccを添加し、その次に0.64MのKI水溶液を添加し、さらに1.2MのAgNO₃水溶液70ccを添加してからチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、化合物Iを添加して分光増感及び化学増感を施した。化学増感剤の量は乳剤A-1と同様に調節した。走査型電子顕微鏡により最終粒子を観察すると主に粒子コーナー部と粒子エッジ部にハロゲン化銀エビタキシーが見られた。このように銀塩エビタキシーを形成させた感光性乳剤を乳剤B-1g-EPとした。

[0203] <分散物及び塗布試料の作成、その評価> 次に塩基ブレカーサーとして用いる水酸化亜鉛の分散物を調製した。一次粒子の粒子サイズが0.2μmの水酸化亜鉛の粉末31g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1.6g及びポリアクリル酸ソーダ0.4g、石灰処理オセインゼラチン8.5g、水158.5ml*

*を混合し、この混合物をガラスピースを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスピースを濾別し、水酸化亜鉛の分散物188gを得た。

[0204] さらに、マゼンタカブラーの乳化分散物を調製した。マゼンタカブラー(a)7.80g、現像主薬(b)5.45g、被り防止剤(c)2mg、高沸点有機溶媒(d)8.21g及び酢酸エチル24.0mlを60°Cで溶解した。石灰処理ゼラチン12.0g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを溶解した水溶液150g中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて10,000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300gとなるように蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。これらの分散物と、先に調製した感光性ハロゲン化銀乳剤を組み合わせて表1に示す試料101、102の2種類の熱現像カラー写真感光材料を作成した。

[0205]

[表1]

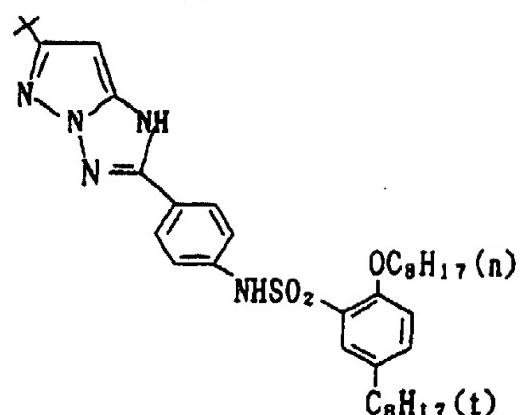
		試料101	試料102
保護層	石灰処理ゼラチン	1000	1000
	マット剤(シリカ)	50	50
	界面活性剤(f)	100	100
	界面活性剤(g)	300	300
	水溶性ポリマー(h)	15	15
	硬膜剤(i)	35	35
中間層	石灰処理ゼラチン	375	375
	界面活性剤(g)	15	15
	水酸化亜鉛	1100	1100
	水溶性ポリマー(h)	15	15
マゼンタ 発色層	石灰処理ゼラチン 乳剤 (塗布銀量換算)	2000 B-1g 1079 A-1g 647 637 現像主薬(b) 被り防止剤(c) 高沸点有機溶媒(d) 界面活性剤(e) 水溶性ポリマー(h)	2000 B-1g-EP 1079 A-1g 647 637 444 0.20 670 33 14

単位(mg/m²)

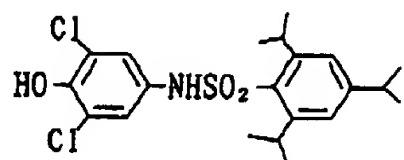
[0206]

[化29]

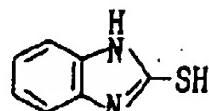
73
マゼンタカプラー (a)



現像主薬 (b)



被り防止剤 (c)

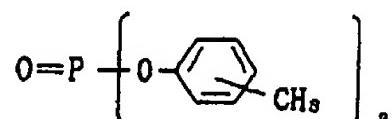


[0207]

* * [化30]

高沸点有機溶媒 (d)

界面活性剤 (e)

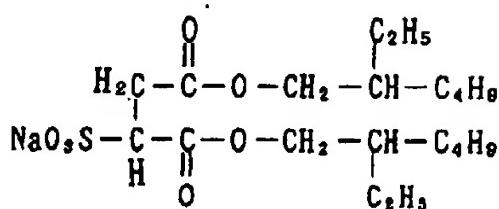
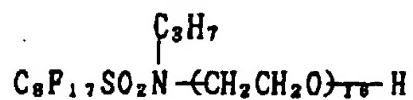


[0208]

界面活性剤 (f)

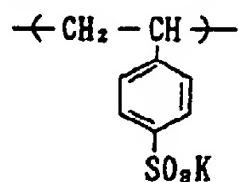
* * [化31]

界面活性剤 (g)



水溶性ポリマー (h)

硬膜剤 (i)



[0209] さらに、表2、表3のような処理材料P-1を作成した。

[0210]

40 [表2]

処理材料P-1の構成

層構成	添加素材	添加量 (mg/m ²)
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(j)	60
	水溶性ポリマー(k)	200
	添加剤(l)	80
	硫化パラジウム	3
	硝酸カリウム	12
	マット剤(m)	10
	界面活性剤(g)	7
	界面活性剤(n)	7
	界面活性剤(o)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(k)	24
	硬膜剤(p)	180
	界面活性剤(e)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(k)	360
	水溶性ポリマー(q)	700
	水溶性ポリマー(r)	600
	高沸点溶媒(s)	2000
	添加剤(t)	20
	ヒダントインカリウム	260
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
第1層 下塗り層	界面活性剤(e)	24
	石灰処理ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(j)	12
	界面活性剤(g)	14
	硬膜剤(p)	185
透明支持体A (63 μm)		

【0211】

＊＊【表3】

支持体Aの構成

層名称	組成物	重量 (mg/m ²)
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレート-ステレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸共重合体	1000
	PMMAラテックス(平均粒径12 μ)	120
		63720

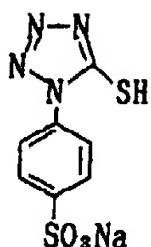
【0212】

【化32】

77
水溶性ポリマー(j)
水溶性ポリマー(k)

α-カラギーナン
スミカゲルL-5H(住友化学(株)製)

添加剤(l)

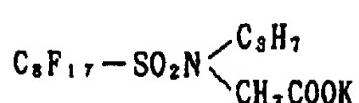


マット剤(m)

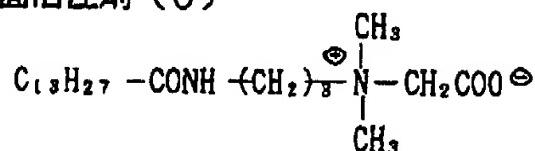
SYLOID 79

(富士デヴィソン製)

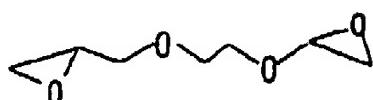
界面活性剤(n)



界面活性剤(o)



硬膜剤(p)



水溶性ポリマー(q)

デキストラン(分子量7万)

水溶性ポリマー(r)

MPポリマー MP102(クラレ(株)製)

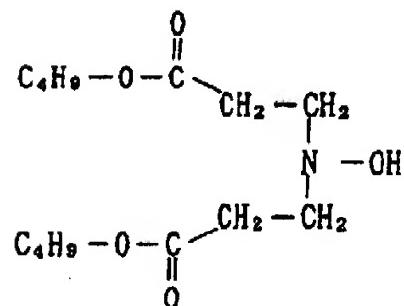
【0213】

高沸点溶媒(s)

* * 【化33】

塩パラ40(味の素(株)製)

添加剤(t)



【0214】このように、感光材料中に、難溶性金属化合物として、水酸化亜鉛を、処理材料中に錯形成化合物として、ピコリン酸グアニジン等を含有させた。これらの試料101、102に、光学楔と緑フィルターを介して1000Luxで1/100秒の露光を施した。露光後の試料101、102の感光性層面に40°Cの温水15m1/m²を付与し、該感光性層面と処理材料P-1の処理層面とが重なるように試料101、102と処理

40 材料P-1とを重ね合わせた後、これらをヒートドライムを用いて83°Cで30秒間熱現像した。処理後試料101、102を剥離するとマゼンタ発色の楔形画像が得られた(第1の処理)。次いで、試料101、102に対して、以下の表4に示す処理材料P-2を用いて第2工程の処理(漂白、定着処理)を施した。

【0215】

【表4】

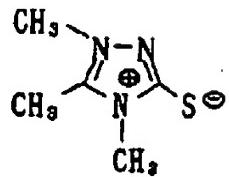
第二処理シートの構成

層ナンバー	添加物	添加量 (mg/m²)
第4層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(j)	60
	水溶性ポリマー(k)	200
	硝酸カリウム	12
	マット剤(n)	10
	界面活性剤(g)	7
	界面活性剤(h)	7
第3層	界面活性剤(o)	10
	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(l)	24
	硬膜剤(p)	180
第2層	界面活性剤(e)	9
	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(k)	120
	水溶性ポリマー(q)	700
	水溶性ポリマー(r)	600
	高沸点溶媒(s)	2000
	添加剤(A)	1270
第1層	添加剤(B)	683
	界面活性剤(e)	20
	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(j)	12
	水溶性ポリマー(g)	14
	硬膜剤(p)	185
支持体 PET支持体A (厚み 63 μm)		

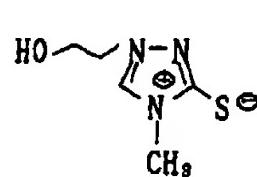
【0216】

【化34】

添加剤A



添加剤B



【0217】第2工程の処理では、処理材料P-2の処理層面に10cc/m²の水を塗布し、該処理層面と第1の処理後の試料101、102の感光性層面とが重なるように試料101、102と処理材料P-2とを重ね合わせた後、これらを60°Cで30秒加熱した。このよ*

*うにして処理された試料101、102の楔型画像の透

30過濃度を測定して特性曲線を得た。被り濃度よりも0.15高い濃度に対応する露光量の逆数をとり、試料101における逆数を100としたときの相対値で感度を表した。また、上記感光材料を88°Cで30秒間熱現像する以外は、上記と同様に露光及び処理を行った。得られた結果を、表5に示す。また、従来の発色現像主葉を含有する処理浴（カラーネガフィルム用処理CN-16）を用いて38°Cで165秒間処理を行った場合のカブリも表5に示した。

【0218】

【表5】

感光材料 No.	83°C現像での感度	83°C現像でのカブリ	88°C現像でのカブリ	CN-16処理でのカブリ
101(比較例)	100	0.50	0.80	0.81
102(本発明)	130	0.27	0.37	0.30

【0219】表5から明らかなように本発明の感光材料は、感度が高く、カブリが低く、且つ現像温度の変動に対するカブリの変動が少ないことが分かる。また、CN-16処理においてはカブリの差はほとんどみられない

のに対して、熱現像においては著しく効果のあることがわかる。こうした効果は、公知の技術からは全く予想されない驚くべき結果であった。

50 【0220】<乳剤C-1の調製>低分子量ゼラチン

(重量平均分子量1万5千) 0.5 g 及びKBr 0.37 g を含む水溶液1000ccを40°Cに保ちながら攪拌し、0.3MのAgNO₃水溶液20ccと0.3MのKBr水溶液20ccをダブルジェットで同時に40秒間添加した。その後pAgを9.9に調製した後、35分間で75°Cに昇温し、酸化処理ゼラチン35gを添加した後、1.2MのAgNO₃水溶液734ccを流量を加速しながら(終了時の流量が開始時の5.4倍)35分間添加すると同時にKIを2モル%含む1.2Mの(KBr+KI)水溶液をpAgを8.58に保つように添加した。その後、全銀量に対して 2×10^{-9} mol/mol Agとなる量のKIを含む溶液を添加した後、1.2MのAgNO₃水溶液185ccを定量で6分間添加すると同時にKIを12モル%含む1.2Mの(KBr+KI)水溶液をpAgを8.58に保つように添加した。この添加開始後35分には全銀量に対して 2×10^{-9} mol/mol AgとなるKIを含む溶液を添加した。この後、この乳剤を35°Cに冷却し常法のフロキュレーション法で水洗しそれぞれ75gを加えpH=5.5、pAg=8.2に調整した。得られた粒子では平板粒子の投影面積が全粒子の全投影面積の99%を超える割合を占め、平均球相当直径は0.68μmであった。得られた粒子の平均粒子厚みは0.062μm、平均等価円相当径は1.84μm、平均アスペクト比は3.0であった。これらの値は、レブリカ法により求めた。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤C-1とした。

[0221] <乳剤D-1の調製>低分子量ゼラチン(重量平均分子量1万5千) 0.5 g 及びKBr 0.37 g を含む水溶液1000ccを40°Cに保ちながら攪拌し、0.3MのAgNO₃水溶液20ccと0.3MのKBr水溶液20ccをダブルジェットで同時に40秒間添加した。その後pAgを9.9に調製した後、*

* 35分間で75°Cに昇温し、酸化処理ゼラチン35gを添加した後、1.2MのAgNO₃水溶液549ccを流量を加速しながら(終了時の流量が開始時の5.4倍)35分間添加すると同時にKIを2モル%含む1.2Mの(KBr+KI)水溶液をpAgを8.58に保つように添加した。その後、全銀量に対して 2×10^{-9} mol/mol Agとなる量のKIを含む溶液を添加した後、1.2MのAgNO₃水溶液185ccを定量で6分間添加すると同時にKIを12モル%含む1.2Mの(KBr+KI)水溶液をpAgを8.58に保つように添加した。この後、この乳剤を35°Cに冷却し常法のフロキュレーション法で水洗しそれぞれ75gを加えpH=5.5、pAg=8.2に調整した。得られた平均粒子厚みは0.065μm、平均等価円相当径は1.80μm、平均アスペクト比は2.8であった。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤D-1とした。

[0222] <銀塩エピタキシーの形成、化学増感>また、実施例1と同様の手順で、乳剤C-1、D-1から、乳剤C-1g、C-1g-EP、D-1g-EPを調製した。

[0223] <感光材料103~105の作成>表6に示すように、感光材料101の乳剤B-1gをそれぞれ乳剤C-1g、C-1g-EP、D-1g-EPに変更する以外は感光材料101と同様に感光材料103~5を作成した。

[0224]

[表6]

		試料 103	試料 104	試料 105
保護層	石灰処理ゼラチン	1000	1000	1000
	マット剤(シリカ)	50	50	50
	界面活性剤(f)	100	100	100
	界面活性剤(g)	300	300	300
	水溶性ポリマー(h)	15	15	15
	硬膜剤(i)	35	35	35
中間層	石灰処理ゼラチン	375	375	375
	界面活性剤(g)	15	15	15
	水酸化亜鉛	1100	1100	1100
	水溶性ポリマー(h)	15	15	15
マゼンタ発色層	石灰処理ゼラチン 乳剤 (塗布銀量換算)	2000 C-1g 1079 A-1g 647 637 444 0.20 670 33 14	2000 C-1g-EP 1079 A-1g 647 637 444 0.20 670 33 14	2000 D-1g-EP 1079 A-1g 647 637 444 0.20 670 33 14
	マゼンタカプラー(a)			
	現像主薬(b)			
	カブリ防止剤(c)			
	高沸点有機溶媒(d)			
	界面活性剤(e)			
	水溶性ポリマー(h)			

【0225】これら感光材料103～105を実施例1 * 【0226】
と同様に処理し、得られた結果を表7に示した。 * 【表7】

感光材料 No.	83°C現像での 感度	83°C現像での カブリ	88°C現像での カブリ	CN-16処理での カブリ
108(比較例)	100	0.40	0.80	0.30
104(本発明)	180	0.25	0.34	0.80
105(本発明)	180	0.24	0.33	0.29

【0227】表7から明らかなように、本発明の感光材
料は、感度が高く、カブリが低く、且つ現像温度の変動
に対するカブリの変動が少ないことがわかる。

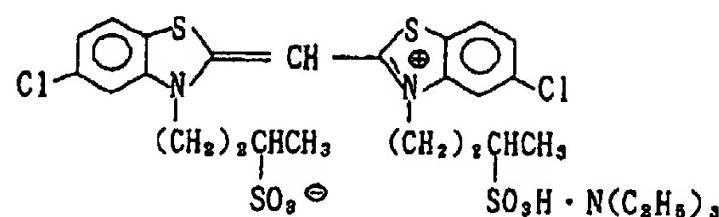
【0228】(実施例3) 実施例1で作成したハロゲン
化銀乳剤の分光増感に使用した緑感性乳剤用増感色素I※
青感性乳剤用増感色素IV

*を以下に示すものに変更することで青感性及び赤感性の

10 乳剤を調製した。

【0229】

【化35】

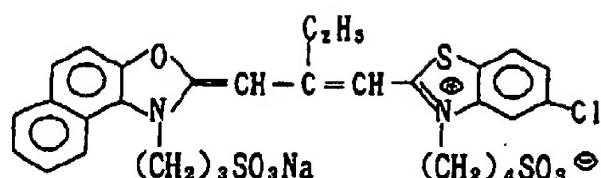


乳剤に対し 6.0×10^{-4} モル／モル銀

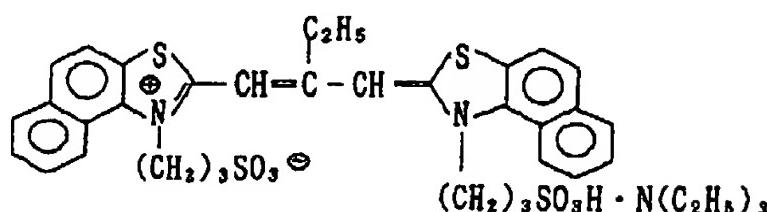
【0230】

【化36】

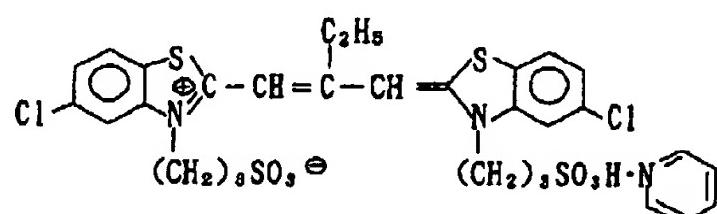
赤感性乳剤用増感色素V

乳剤に対し 3×10^{-4} モル／モル銀

赤感性乳剤用増感色素VI

乳剤に対し 1×10^{-5} モル／モル銀

赤感性乳剤用増感色素VII

乳剤に対し 5×10^{-4} モル／モル銀

【0231】また、実施例1のカプラー分散物の調製方法に従ってシアン及びイエローのカプラー分散物も調製した。さらに、熱現像処理時に脱色可能な着色層を形成する目的で下記のイエロー、マゼンタそしてシアンのロイコ色素と亜鉛錯体とを組合せて着色剤の分散物も調製した。このようにして得られたハロゲン化銀乳剤、カプラー分散物及び着色剤分散物を使用して表8～11に示す多層構成の熱現像カラー感光材料201を作成した。

【0232】

【表8】

		試料201
保護層	石灰処理ゼラチン	1000
	マット剤(シリカ)	50
	界面活性剤(f)	100
	界面活性剤(g)	300
	水溶性剤マ-(h)	15
中間層	硬膜剤(i)	98
	石灰処理ゼラチン	375
	界面活性剤(g)	15
	水酸化亜鉛	1100
イロ-発色層	水溶性剤マ-(h)	15
	石灰処理ゼラチン	500
	乳剤 (塗布銀量換算)	B-1g
	イロ-カラー(u)	190
	現像主葉(v)	137
	被り防止剤(w)	14
	高沸点有機溶媒(d)	168
	界面活性剤(e)	8
イロ-発色層	水溶性剤マ-(h)	4
	石灰処理ゼラチン	1500
	乳剤 (塗布銀量換算)	A-1g
	イロ-カラー(u)	570
	現像主葉(v)	410
	被り防止剤(w)	43
	高沸点有機溶媒(d)	503
界面活性剤(e)	界面活性剤(e)	24
	水溶性剤マ-(h)	12

単位 (mg/m²)

[0233]

〔表9〕

		試料201
中間層	石灰処理ゼラチン	750
	界面活性剤(e)	15
	ロイコ色素(z)	303
	顔色剤(y)	433
	水溶性剤マ-(h)	15
マゼンタ発色層 ①	石灰処理ゼラチン	500
	乳剤 (塗布銀量換算)	B-1g
	マゼンタカラー(a)	159
	現像主葉(b)	111
	被り防止剤(c)	0.05
	高沸点有機溶媒(d)	168
	界面活性剤(e)	8
	水溶性剤マ-(h)	4
マゼンタ発色層 ②	石灰処理ゼラチン	1500
	乳剤	A-1g
	マゼンタカラー(a)	477
	現像主葉(b)	333
	被り防止剤(c)	0.15
	高沸点有機溶媒(d)	504
	界面活性剤(e)	24
	水溶性剤マ-(h)	12

単位 (mg/m²)

[0234]

〔表10〕

		試料201
中間層	石灰処理ゼラチン	900
	界面活性剤(e)	15
	ロイコ色素(z)	345
	顔色剤(y)	638
	水酸化亜鉛	1100
シアン発色層	水溶性剤マ-(h)	15
	石灰処理ゼラチン	500
	乳剤	B-1g
	シアンカラー(aa)	218
	現像主葉(b)	111
	被り防止剤(c)	0.11
	高沸点有機溶媒(d)	168
界面活性剤(e)	界面活性剤(e)	8
	水溶性剤マ-(h)	4

単位 (mg/m²)

[0235]

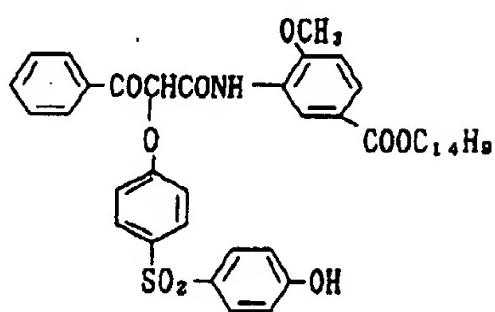
〔表11〕

* [0236]
〔化37〕

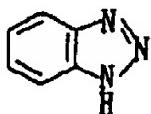
10

		試料201
シアン発色層	石灰処理ゲリヤン 乳剤	1500 A-1r
	シアンカプラー(aa)	647
	現像主薬(b)	654
	被り防止剤(c)	333
	高沸点有機溶媒(d)	0.34
	界面活性剤(e)	504
	水溶性剤(f)	24
	水溶性剤(g)(h)	12
ハーフシアン 防止層	石灰処理ゲリヤン 界面活性剤(e) ロイコ色素(ab) 顯色剤(y) 水溶性剤(h)	750 15 243 425 15
透明PETベース(120μ)		
単位(mg/m²)		

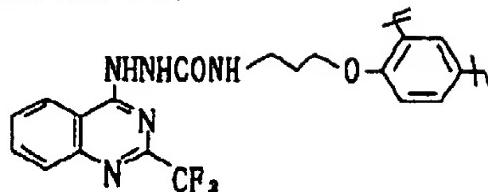
イエローカプラー(u)



被り防止剤(w)



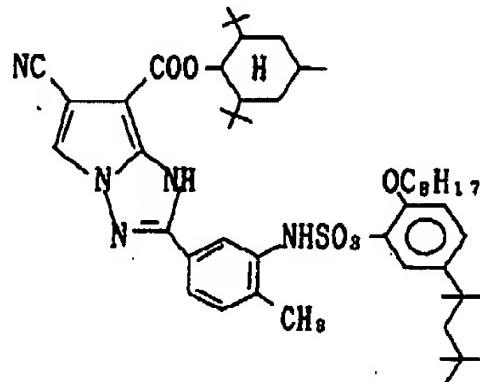
現像主薬(v)



[0237]

〔化38〕

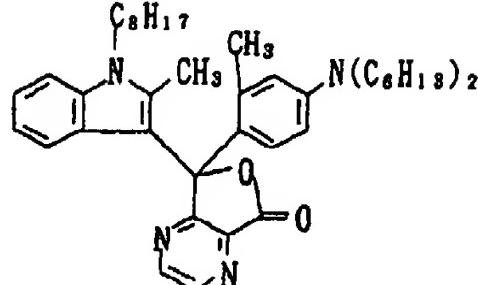
シアンカプラー(aa)



[0238]

〔化39〕

ロイコ色素(ab)

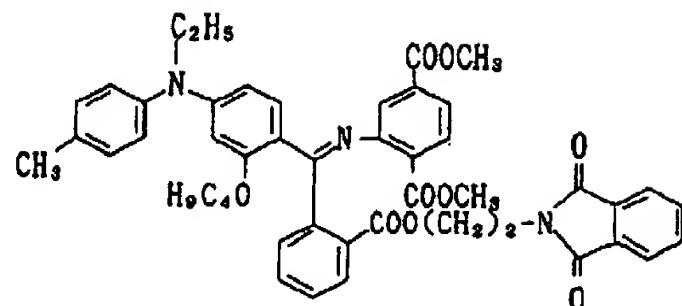


40

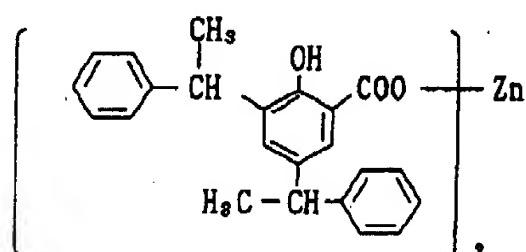
[0239]

〔化40〕

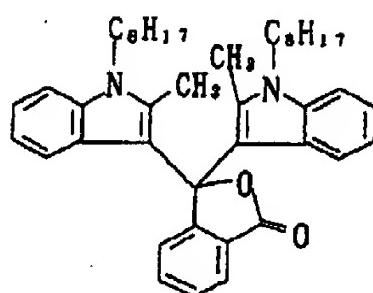
イエロー発色ロイコ色素 (x)



顔色剤 (y)



マゼンタ発色ロイコ色素 (z)



【0240】また、表12に示すように、感光材料201のマゼンタ発色層①の乳剤の種類をB-1g-EPに替えた以外は、感光材料201の場合と同様にして、感光材料202を作成した。

【0241】

【表12】

感光材料No.	マゼンタ発色層①の乳剤
201(比較例)	B-1g
202(本発明)	B-1g-EP

【0242】この感光材料202を実施例1と同様に処理し、評価した結果、感光材料202では実施例1と同様の効果が得られた。

【0243】(実施例4) 実施例3において、感光材料201のマゼンタ発色層①の乳剤をC-1gに替えた以外は、感光材料201の場合と同様にして感光材料203を作製した。同様にして、表13に示すような感光材料204、205を作製した。

【0244】

【表13】

感光材料No.	マゼンタ発色層①の乳剤
203(比較例)	C-1g
204(本発明)	C-1g-EP
205(本発明)	D-1g-EP

40 【0245】実施例1と同様に処理して評価した結果、感光材料203～205では、実施例1と同様の効果が得られた。

【0246】

【発明の効果】本発明は、ホストとしての平板状ハロゲン化銀粒子の表面上に少なくとも1種の銀塩エビタキシーが形成されたエビタキシャルハロゲン化銀粒子を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤を使用するため、環境への負荷が少なく、簡易な処理による画像形成に好適で、経時保存性に優れたカラー写真感光材料を提供することができる。また、本発明は、このようなハロゲン化銀カラ

50

一写真感光材料を用いているため、環境への付加を軽減
し、簡易に経時保存性に優れたカラー画像を形成できる

カラー画像形成方法を提供することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-321696
(43)Date of publication of application : 24.11.2000

(51)Int.Cl. G03C 1/015
G03C 1/035

(21)Application number : 2000-118535 (71)Applicant : EASTMAN KODAK CO
(22)Date of filing : 14.04.2000 (72)Inventor : BRUST THOMAS B
DALE PHILIP J
MIS MARK R
BLACK DONALD L

(30)Priority
Priority number : 99 292436 Priority date : 15.04.1999 Priority country : US

(54) PREPARATION OF EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an emulsion without requiring the addition of a spectral sensitizing dye by carrying out the preparation of host grains and epitaxial deposition in one reactor.

SOLUTION: The following steps I and II are carried out in one reactor. In the step I, an emulsion containing an aqueous dispersion medium and silver halide grains containing >50 mol% (expressed in terms of silver) bromide is prepared. In the emulsion, >50% of the total projected area of grains is occupied by flat platy grains having {111} principal faces and silver is contained by 0.05–1.5 mol per 1 l dispersion medium. In the step II, silver halide containing >50 mol% (expressed in terms of silver) chloride is epitaxially and selectively deposited on the edges of the flat platy grains. A gelatin peptizer is added to the emulsion by 1–40 g per mol Ag and 0.03–0.15 mol/L chloride ions are dispersed in the emulsion. Silver ions are added to the emulsion at a rate of 0.02 mol/min per 1 mol total silver in the emulsion to epitaxially deposit 0.1–50 mol% silver halide based on the total amount of silver.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]